



FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Inorgánica

**INFLUENCIA DE LAS FASES SECUNDARIAS EN LA
MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES, EN MATERIALES
CERÁMICOS DE $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$**

Memoria presentada por:

MARÍA GUADALUPE NAVARRO ROJERO

**Para optar al grado de
DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

Director:

Prof. José Francisco Fernández Lozano



Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC)

Madrid, Mayo 2009

**A mi hijo,
Esposo, Padres y Hermanas.**

Agradecimientos

Cualquiera que hayan sido nuestros logros, alguien nos ayudo siempre a alcanzarlos. Por eso quiero darles las gracias, a “ti” que estás siempre conmigo y a cada persona que se cruzo en mi camino. “Espero no dejar de mencionarte”. El camino lo he recorrido y en el obtuve infinidad de amistades y aprendizajes, tanto personales como intelectuales.

Primeramente quiero agradecer a mi Director de Tesis el Profesor José Francisco Fernández Lozano su infinita paciencia, respaldo, dedicación, confianza, consejos, ayuda incondicional tanto humana como material, pero sobretudo el difícil papel de enseñarme a Investigar, son tantos los conocimientos que he adquirido en esta etapa que no hay palabras para agradecerle, no pude estar en mejores manos para lograr mi sueño y la finalización de mis estudios, por esto y muchas cosas más.

Al Profesor Vicente Fernández Herrero por todos sus consejos, ayudas, motivaciones y sobretudo sus charlas, que lograban sacar en mí una sonrisa a pesar de los momentos de estrés que pasaba, haciendo que luchará día a día. Al Dr. David Tudela por aceptar la tutoría de este trabajo y su ayuda.

Al Dr. Miguel Ángel Bañares y Dra. Anna E. Lewandowska por su colaboración y por todas las facilidades obtenidas para el uso del equipo Raman. Especialmente a Fernando Rubio por todas sus aportaciones y su ayuda incondicional para la interpretación de resultados, “eres grande jovencito”.

A Fundación Carolina España y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca pre-doctoral otorgada para la realización del trabajo.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC y a la dirección del Instituto de Cerámica y Vidrio, por permitirme realizar esta Tesis Doctoral en sus Instalaciones.

A todo el personal del ICV, Investigadores, Técnicos y administrativos, que de una manera u otra me ayudaron cuando lo necesite, gracias por sus ánimos, sonrisas, pláticas no los olvidaré. Al Dr. Miguel Ángel Rodríguez, Dr. Ángel Caballero, Dr. Carlos Moure, Dra. Marina Villegas, Dr. Amador Caballero, Dr. Alicia Durán, Dr. Rodrigo Moreno, Dr. Pilar Pena, Dr. Jesús Tartaj, Dra. Paloma Recio, por su interés y amistad en toda mi etapa formativa. A Luis Contreras por sus pláticas científicas, experiencias compartidas y consejos que me servirán siempre. Especialmente a la Dra. Carmen Pascual gracias por todo el cariño que me diste y por estar pendiente de mi pequeño.

Al personal administrativo de Universidad Autónoma de Madrid, Nany, Mamen, Cristina, Marta, Mary Tere mil gracias por sus asesorías y su paciencia, facilitándome la realización de todos los trámites, que todos ellos eran para mi “un mundo desconocido”.

A mis compañeros de despacho, Sara, Chus y Mario gracias por compartir el día a día, por las pláticas sobre padres y de cómo compaginar la vida laboral sin descuidar a los hijos, por sus consejos, “se les extraña”. Sara no quería dejar de comentarte que eres “un angelito”, tu paciencia me tranquilizaba y sobretodo esos grandes y acertados consejos para curar a mi niño, “te quiero mucho amiga”.

A todos los becarios que en su mayoría también son mis grandes amigos, Con los que inicie esta linda aventura Pilar O., Teresa S., Moly, Elena S., Miguel J., Benito, Salva, Ilias, Andrea, Cris, Eugenio, Marilin, Yolanda, Caro, Jadra, Eva C., Bertha, Domingo, Teresa D., Olga, Caro, gracias por cuidar de mí, no fueron fáciles mis inicios pero se que contaba con ustedes. Marco y Tere J. por toda su ayuda y lindos paseos “los extrañaré mucho”, les deseo mucha felicidad y éxito, se lo merecen. Yoly “mi niña loca” ya te llegará todo en su momento, ten paciencia. Con los que continúe Alberto, Fer, Juanjo, gracias por su amistad, ayuda incondicional y compartir sus conocimientos conmigo, como batalle para digerirlos pero al final “me llevo muchos”, lo mejor para ustedes, toda mi gratitud. Suerte Lety, Mara, María, Noemí e Isa es un camino único aprovéchenlo. Ismael siempre has estado cuando te necesite, tu apoyo y tu valiosa amistad “no tienen precio”. July, Isra, Fer, Pilar, Elena, Antoñito, Alberto, Miguel A., Tere, Adolfo, Maldini, Raka, Roger, Silvia y Pedro C., “jovencitos” hay tantas cosas que tengo que agradecerles, que en serio necesito otra tesis para hacerlo, pero en pocas

palabras, por acompañarme en este difícil camino, a lo largo de todo este tiempo, por animarme a seguir luchando en todo, porque hicieron más ligera la carga del trabajo y me brindaron su apoyo, por aceptarme como soy y por todos esos momentos inolvidables que he pasado en su compañía. Atesorare su amistad por siempre y los llevare en mi corazón, “los extrañaré un montón amigos”.

A Pilar, Rebeca, Alis, Carmen, Maribel, Juani y Tere las mejores maestras, gracias por querer, cuidar y educar a mi hijo, a Ana María, Maite, Juana, Lola, Susana, Eva y Maricarmen por todo su apoyo incondicional, consejos y su gran amistad, pero sobretudo por acoger a mi hermana facilitándole el día a día y su estancia en Arganda, lograron que aguantará hasta el final, les faltó poco para convencernos en que nos quedáramos “chicas”.

A Emilia, Elena, María, Paco, Peni, Juan y Don Paco†, gracias por su amistad, apoyo y buenos momentos. Emilia eres para mí una segunda madre, me acogiste como una más de tus hijas, me cuidaste cuando yo estaba “solita” pero sobretudo, por todo tu cariño tanto a mí como a Enrique, siempre estás en mi corazón.

A Mapi, por ser una madre para mi hijo cuando yo tenía que trabajar, por cuidarlo y sobretudo por quererlo tanto, como te he dicho eres su segunda madre “hermanis”, así como todo tu apoyo, sé que no ha sido fácil para ti, aunque siempre procuré que estuvieras feliz, gracias por tu tiempo, por aguantar mis días de crisis, por mil cosas, ojala que todo lo vivido juntas te sirva en un futuro, te queremos tanto Enrique y yo.

A mis padres con la mayor gratitud por los esfuerzos realizados, por todo su amor y sacrificio, por dejarme volar libremente para llegar hasta donde me lo propongo, gracias a ustedes puedo terminar estos estudios, que para mí, es la mejor de las herencias, “los QUIERO”. A Malú, Carlos, Any y Carlitos por estar siempre cuando los necesito, pronto los veré.

A mi familia y amigos del otro lado del “charco”, gracias por no olvidarse de mí. A la familia de mi esposo, por estar pendientes de nosotros, por su cariño, sus lindos mensajes y llamadas.

A mi Esposo Edgar, por todo el tiempo en que nos has estado esperando, tu gran amor, tu apoyo y confianza incondicional, por tus “mails” que lograban que la distancia se acortara, que difícil ha sido estar separados, pero dicen que para lograr un triunfo es indispensable pasar por la senda de los sacrificios, gracias por todos los que hiciste, solo me queda compensarte con tiempo de calidad y con todo mi amor, eres “mi complemento”.

Este agradecimiento es muy especial para mí, es para la personita más importante en mi vida, mi hijo **Enrique** por todo su amor, locuras y toda su paciencia cuando estaba ausente, ese lindo grito “mami llegaste” acompañado de una linda sonrisa, un beso y un abrazo, que fuerzas me daba, mi “pequeñejo” como te Quiero.

Con Respeto y Admiración

“MIL GRACIAS A TODOS”,
LOS ECHARÉ DE MENOS

OBJETIVO GENERAL

Los materiales cerámicos basados en titanato de bismuto BIT, son muy atractivos para aplicaciones como piezoeléctricos de alta temperatura. Esta potencialidad ha suscitado un importante número de estudios en los últimos años, sin embargo, las limitaciones en aplicaciones prácticas no han sido resueltas hasta la fecha. Por tanto, es necesario un estudio que permita analizar el origen de dichas limitaciones y si aún existen vías para solventarlas. En este estudio distintos aspectos relacionados con el procesamiento, la microestructura y las propiedades del material cerámico que aún están abiertos, son objeto de análisis. En este trabajo se propone la realización de estudios que permitan comprender los siguientes aspectos:

- Comprender el mecanismo de reacción en estado sólido del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, con especial atención a la posible formación de fases transitorias.
 - Estudiar los procesos de sinterización del material y el papel que en dichos procesos puedan ejercer las fases secundarias.
 - Correlacionar los aspectos microestructurales con la estructura y propiedades de los materiales.
 - Establecer los mecanismos que condicionan la respuesta piezoeléctrica en materiales cerámicos.
-

RESUMEN

En esta memoria de tesis se realiza un estudio sobre aspectos básicos del procesamiento cerámico, microestructura y propiedades de materiales cerámicos basados en $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BIT. El material pertenece a la familia de tipo Aurivillius que presentan propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas hasta temperaturas elevadas, 675°C . Estas propiedades hacen del material un potencial candidato para aplicaciones de alta temperatura que en la práctica presenta limitaciones que aún no han sido resueltas.

Un primer aspecto abordado fue el estudio del mecanismo de síntesis del compuesto mediante reacción en estado sólido. En la síntesis del BIT el primer compuesto que se forma es la silenita, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, por difusión de los cationes de Bi^{3+} en las partículas de TiO_2 y posteriormente con una mayor incorporación de los cationes de Bi^{3+} forman la fase de BIT. Una vez formado el BIT como única fase cristalina se ha identificado la presencia de una fase secundaria de naturaleza amorfa rica en bismuto. Dicha fase secundaria influye en los procesos de densificación del material. A temperaturas bajas de sinterización inhibe el transporte de masa limitando el crecimiento de placa, mientras que a temperaturas de sinterización más elevadas promueve la sinterización mediante una fase líquida, aún para bordes de grano de baja curvatura, provocando un crecimiento de placa y de la relación de aspecto. Se evaluó la influencia que presentan estas fases secundarias en la microestructura del material cerámico, estableciendo dos mecanismos de sinterización diferenciados para explicar el crecimiento exagerado de placa y el crecimiento de placas a partir de colonias.

La determinación de la naturaleza de la fase secundaria ha permitido establecer la influencia de la misma en las propiedades eléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas. La presencia de fase secundaria está en el origen de las anomalías dieléctricas del BIT. Mediante espectroscopia Raman se ha identificado el origen de dichas anomalías relacionado con desplazamientos bruscos en los modos de vibración asociados a los oxígenos apicales y capas de bismuto. La presencia de fase secundaria contribuye a un aumento de la conductividad electrónica del material y de la conductividad del interior de grano. La estequiometría del material influye en la conductividad del borde interior de grano y se ha determinado que el factor microestructural que produce la dependencia exponencial de la conductividad con la relación de aspecto son los bordes de grano que actúan como elemento bloqueante de la carga. Este efecto se evidenció al

determinar la existencia de una resistencia R_{NZ} que presenta un coeficiente positivo con la temperatura.

La estructura de dominios del material cerámico está caracterizada por paredes de dominio tipo x y de 180° entre planos $a-b$ en una misma placa y paredes de dominios de 90° paralelas al eje c . La presencia de dominios de 90° de tipo aguja originado por un aumento de la tensión debido a la anisotropía del material está en el origen de la respuesta de tipo antiferroeléctrica que limita el movimiento de paredes de dominio e impiden la polarización del material. La existencia de una estructura de dominios de 90° conmutables se produce con el aumento del tamaño de placa con relación de aspecto baja es necesario para una buena respuesta piezoeléctrica.

ÍNDICE

Capítulo 1	1
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1 Materiales Piezoeléctricos	3
1.2 Compuestos laminares de bismuto	6
1.3 Fases Secundarias	9
1.4 Propiedades eléctricas y ferroeléctricas	11
1.5 Aplicaciones	12
Capítulo 2	17
2. PROCESAMIENTO CERÁMICO Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	19
2.1. Procesamiento Cerámico	19
2.2. Técnicas Experimentales empleadas	23
a) Tamaño de partícula	23
b) Análisis Térmico Diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)	24
c) Dilatometría	25
d) Difracción de Rayos X (DRX)	25
e) Espectroscopía Raman	26
f) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB y MEB-EC)	28
g) Microscopía Electrónica de Trasmisión (MET)	29
h) Análisis de Imágenes	29
i) Caracterización Dieléctrica	30
j) Medidas de Histéresis Ferroeléctrica	34
k) Medidas Piezoeléctricas	35
Capítulo 3	37
3. SÍNTESIS DE $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ POR REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO A PARTIR DE Bi_2O_3 Y TiO_2	39
3.1 Selección de la temperatura de síntesis	39
3.2 Estudio del comportamiento térmico de muestras calcinadas	42
3.3 Estudio de los Mecanismos de reacción mediante pares de difusión	50
3.4 Estudio de los Mecanismos de reacción en estado sólido a partir de Bi_2O_3 y TiO_2 del compuesto de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ mediante espectroscopía Raman	56
Capítulo 4	75

4. INFLUENCIA DE LAS FASES TRANSITORIAS EN LA SINTERIZACIÓN Y PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES DEL $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	77
4.1 Curvas de densificación.....	77
4.2 Evolución de la estructura con la temperatura.....	80
4.3 Desarrollo Microestructural.....	81
4.4 Relación de aspecto	89
4.5 Espectroscopía Raman.....	92
Capítulo 5	97
5. PROPIEDADES ELÉCTRICAS, FERROELÉCTRICAS Y PIEZOELÉCTRICAS DEL $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	99
5.1 Propiedades Eléctricas.....	99
5.1.1 Respuesta Dieléctrica	99
5.1.2 Análisis de la Conductividad Eléctrica.....	113
5.2 Propiedades Ferroeléctricas.....	131
5.3 Propiedades Piezoeléctricas.....	142
Capítulo 6	145
6. MODIFICACIÓN COMPOSICIONAL DEL $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	147
6.1 Comportamiento térmico.....	147
6.2 Comportamiento estructural	153
6.3 Caracterización microestructural.....	155
6.4 Relación de aspecto	159
6.5 Microscopía Raman.....	161
6.6 Propiedades Eléctricas.....	167
6.6.1 Respuesta Dieléctrica	167
6.7 Microscopía Raman con Temperatura.....	171
6.8 Análisis de la Conductividad Eléctrica.....	174
6.9 Propiedades Ferroeléctricas.....	183
6.10 Estructura de Dominios	187
6.11 Propiedades Piezoeléctricas.....	190
Capítulo 7	193
7. CONCLUSIONES.....	195
Capítulo 8	199
8. BIBLIOGRAFÍA.....	201
Anexo	217

ÍNDICE FIGURAS

Figura 1.1 Ciclo de histéresis de un ferroeléctrico.	4
Figura 1.2 Proceso de polarización de una cerámica.	4
Figura 1.3 Estructura Cristalina y mitad de la celda primitiva de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $m=3$	8
Figura 1.4 Diagrama de fases del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. ³⁴	10
Figura 1.5 Estructura cristalina del a) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y b) $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$	11
Figura 1.6 Proyección según el eje b de los movimientos relativos de los octaedros de perovskita a lo largo del eje a. ⁴⁷	12
Figura 2.1 DRX de las materias primas.	19
Figura 2.2 Diagrama de Flujo del Procesamiento cerámico seguido.	21
Figura 2.3. Celda Linkam TS-1500	28
Figura 2.4. Diámetros de Feret medidos en varias direcciones en un objeto no rectangular ⁶⁹	30
Figura 2.5. Diagrama de impedancias para un dieléctrico ideal.	33
Figura 2.6. Diagrama de impedancias para un dieléctrico con una distribución de tiempos de relajación.	33
Figura 3.1. ATD-TG de la mezcla homogénea de Bi_2O_3 y TiO_2 para formar $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	40
Figura 3.2. DRX a diferentes temperaturas de calcinación (durante 12 minutos) de la mezcla homogénea de $2\text{Bi}_2\text{O}_3$ y 3TiO_2 . El Si se introdujo como elemento de calibración.	41
Figura 3.3. Dilatometría de la mezcla Bi_2O_3 y TiO_2 con estequiometría de BIT sin calcinar.	42
Figura 3.4. Distribución del tamaño de partícula de los polvos 6BIT y 8BIT.	43
Figura 3.5. Micrografías MEB de los polvos calcinados: (a) 6BIT y (b) 8BIT.	44
Figura 3.6. Micrografías MET de los polvos calcinados: (a) 6BIT y (b) 8BIT.	45
Figura 3.7. DRX de los polvos calcinado 6BIT, 8BIT y ficha cristalográfica de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ⁸⁷ y Silenita.	46
Figura 3.8. Dilatometrías de los polvos 6BIT y 8BIT.	47
Figura 3.9. ATD-TG de los polvos calcinados 6BIT y 8BIT.	48
Figura 3.10. Patrón de DRX de los polvos calcinados 6BIT tratados térmicamente a 750°C 12 min.	49
Figura 3.11. Micrografías MEB de los polvos 6BIT tratados térmicamente a 750°C 12min.	49
Figura 3.12. Ejemplo de las muestras empleadas para estudio de los pares de difusión de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	50
Figura 3.13. DRX a diferentes temperaturas del par de difusión $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ correspondientes al lado del Bi_2O_3	52
Figura 3.14. Cinética de reacción del par de difusión $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ correspondiente al lado del Bi_2O_3	52
Figura 3.15. DRX del par de difusión $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ correspondientes a la capa del TiO_2	53
Figura 3.16. Cinética de reacción del par de difusión $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ correspondiente al lado del TiO_2	53
Figura 3.17. Representación esquemática de la reacción de formación del compuesto de BIT.	55
Figura 3.18. Pastillas sinterizadas de TiO_2 a 1100°C 2h con una capa de Silenita tratadas térmicamente a 750°C 12min.	56
Figura 3.19. DRX de pastillas sinterizadas de TiO_2 a 1100°C 2h con una capa de Silenita, tratadas térmicamente a 750°C 12min.	56
Figura 3.20. Espectros Raman a temperatura ambiente de las materias primas y de la mezcla de BIT.	57

Figura 3.21. Espectros Raman de la mezcla $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con estequiometría BIT a diferentes temperaturas de calcinación 12min.....	61
Figura 3.22. Espectro Raman a temperatura ambiente de la fase silenita.....	62
Figura 3.23. Evolución con la temperatura de tratamiento térmico de los números de onda 414 y 447cm^{-1} y áreas de la mezcla homogénea $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con estequiometría BIT, en la zona $400\text{-}460\text{ cm}^{-1}$	66
Figura 3.24. Espectros Raman de la mezcla homogénea $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con estequiometría BIT a diferentes temperaturas de calcinación 12min, en la zona $750\text{-}950\text{ cm}^{-1}$	67
Figura 3.25. Evaluación con la temperatura de tratamiento térmico de los números de onda 827 y 851cm^{-1} y áreas de la mezcla homogénea $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con estequiometría BIT, en la zona $750\text{-}950\text{ cm}^{-1}$	67
Figura 3.26. Espectros Raman del óxido de partida Bi_2O_3 sin sinterizar y sinterizado a 750°C 2h.	69
Figura 3.27. Esquema de la formación de fases.	69
Figura 3.28. Espectros de Raman de los polvos de síntesis 6BIT y 8BIT. El espectro Raman de la silenita sinterizada se incorpora para facilitar la comparación.....	71
Figura 4.1. Densidad vs temperatura de sinterización para 6BIT y 8BIT para un tiempo de 2h.	78
Figura 4.2. Contracción vs temperatura de sinterización para 6BIT y 8BIT, tiempo de 2h.	79
Figura 4.3. DRX de las muestras 6BIT y 8BIT sinterizadas a 950°C y a 1100°C , 2h.....	80
Figura 4.4. Micrografía MEB de muestras sinterizadas a 950°C 2 h. 6BIT a) Pulida, b) Ataque químico 1 min. 8BIT c) Pulida, d) Ataque químico 1 min.	82
Figura 4.5. Micrografías MEB-EC de muestras sinterizadas a 975°C 2 h. Ataque térmico. a) 6BIT y b)8BIT.....	83
Figura 4.6. Micrografía MORL mostrando el crecimiento exagerado de placa sinterizadas a las temperaturas de: a) 1100°C 2h, b) 1025°C 2h en 6BIT y c) 1025°C 2h en 8BIT.....	85
Figura 4.7. Micrografías MEB-EC de las muestras sinterizadas a 1025°C 2 h. Ataque térmico. a) 6BIT y b) 8BIT.	85
Figura 4.8. Micrografías MEB-EC de las muestras sinterizadas a 1100°C 2 h. Ataque térmico. a) 6BIT y b) 8BIT.	86
Figura 4.9. Micrografías MEB-EC de las muestras: a) 6BIT sinterizada a 1025°C 2h y b) 6BIT sinterizada a 1100°C 2h . Ambas atacadas térmicamente.	87
Figura 4.10. Micrografía MEB-EC de la muestra 6BIT sinterizada a 1100°C 2h Ataque Térmico.	88
Figura 4.11. Micrografía MEB-EC de la muestra 8BIT sinterizada a 1025°C 2h, ataque térmico.....	88
Figura 4.12. Micrografía MEB-EC de la superficie de fractura de la muestra 8BIT 1100°C 2h ataque térmico. La fractura se ha realizado con posterioridad al ataque térmico.....	89
Figura 4.13. Distribución de la relación de aspecto (longitud/espesor) frente al porcentaje del número de placas para las muestras 6BIT y 8BIT sinterizadas a 975°C	90
Figura 4.14. Distribución de la relación de aspecto (longitud/espesor) frente al porcentaje del número de placas para las muestras 6BIT y 8BIT sinterizadas a: a) 1025°C 2h y b) 1100°C 2h.....	90
Figura 4.15. Espectros de Raman de las muestras sinterizadas a 950, 975, 1025 y 1100°C 2h de: a) 6BIT y b) 8BIT.	93

Figura 5.1. Variación de la constante dieléctrica y de las pérdidas dieléctricas con la temperatura 6BIT sinterizada a 975°C.....	100
Figura 5.2. Variación de la constante dieléctrica y de las pérdidas dieléctricas con la temperatura en 8BIT sinterizada a 975°C.....	101
Figura 5.3. Variación de la constante dieléctrica y de las pérdidas dieléctricas con la temperatura a 1MHZ en 6BIT sinterizada a 950, 975 y 1100°C.....	104
Figura 5.4. Variación de la constante dieléctrica y de las pérdidas dieléctricas con la temperatura a 1MHZ en 8BIT sinterizada a 950, 975 y 1100°C.....	105
Figura 5.5. Parte Real de la constante dieléctrica en función de la frecuencia para las muestras sinterizadas a 975°C de a) 6BIT y b) 8BIT	107
Figura 5.6. Parte Real de la constante dieléctrica en función de la frecuencia para la muestra 8BIT sinterizadas a: a) 950°C y b) 1100°C.	108
Figura 5.7. Parte Real de la constante dieléctrica en función de la frecuencia para las muestras 6BIT y 8BIT sinterizadas 975°C 2h a la temperatura de 550°C.....	110
Figura 5.8. ATD de muestras 6BIT sinterizadas a: 950°C, 975°C y 1100°C.....	111
Figura 5.9. Evolución de la capacidad dieléctrica con la temperatura de los polvos de síntesis 8BIT.....	112
Figura 5.10. Arcos de impedancia de las muestras de 6BIT sinterizadas: a) 950°C 2h y b) 1100°C 2h medidas a 500°C y c) 1100°C 2h medida a 600°C.....	114
Figura 5.11. Arcos de impedancia de las muestras de 6BIT y 8BIT sinterizadas 2h a: a) 950°C, b) 975°C y c) 1100°C.....	116
Figura 5.12. Curva Debye de las muestras de 6BIT y 8BIT sinterizadas a: a) 950°C, b) 975°C y c) 1100°C.....	119
Figura 5.13. Ampliación de las Curvas Debye de las muestras: a) 6BIT 975°C y b) 8BIT 975°C.	120
Figura 5.14. Resistencia del portamuestras, R_E obtenida en función de la temperatura.	121
Figura 5.15. Resultante de $R_{NZ} - R_E$ en función de la temperatura.	124
Figura 5.16. Conductividad total frente a la temperatura.	125
Figura 5.17. Conductividad en la zona de alta frecuencia frente a la temperatura (Zona electroactiva del interior de Grano).	127
Figura 5.18. Conductividad en la zona de frecuencia media frente a la temperatura (Zona electroactiva Borde de Grano 1).	128
Figura 5.19. Conductividad en la zona de baja frecuencia frente a la temperatura (Zona electroactiva Borde de Grano 2).	129
Figura 5.20. Ciclos de Histéresis a 200°C en baño de silicona de la muestra 6BIT sinterizada a 975°C 2h.	131
Figura 5.21. Ciclos de Histéresis de la muestra 6BIT a) 950°C 2h y b) 1100°C 2h, temperatura de medida 120°C en baño de silicona.	133
Figura 5.22. Ciclos de Histéresis de las muestras 6BIT y 8BIT a diferentes temperaturas de sinterización, temperatura de medición 25°C: a) 950°C 2h, b) 975°C 2h y c) 1100°C 2h.....	133
Figura 5.23. Ciclos de Histéresis de la muestra sinterizadas a 1100°C 2h a) 6BIT y b) 8BIT, temperatura ambiente en baño de silicona.....	135

Figura 5.24. Relación de los valores de Pr, Ec y Ps con el campo aplicado en las muestras 6BIT y 8BIT a 1100°C 2h.....	136
Figura 5.25. Estudio capacidad vs frecuencia y ciclos de histéresis de la muestra 8BIT 975°C 2h a 120°C.	138
Figura 5.26. Estudio capacidad vs frecuencia y ciclos de histéresis de la muestra 8BIT 1100°C 2h a 120°C.....	139
Figura 5.27. Estudio capacidad vs frecuencia y ciclos de histéresis de la muestra 8BIT 975°C 2h a temperatura ambiente.	141
Figura 5.28. Estudio capacidad vs frecuencia de la muestra 8BIT 1100°C a temperatura ambiente.....	142
Figura 6.1. ATD de los polvos de síntesis de las muestras 8BIT1T y 8BIT1B.	148
Figura 6.2. Dilatometrías de los polvos de síntesis de las muestras: a) 8BIT3T, b) 8BIT1B y c) 8BIT1S.	149
Figura 6.3. Curvas de densidad de las muestras con exceso de TiO ₂	150
Figura 6.4. Curvas de densidad de las muestras 8BIT1B y 8BIT1S.....	151
Figura 6.5. Curvas de contracción de las muestras con exceso de TiO ₂	151
Figura 6.6. Curvas de contracción de las muestras 8BIT1B y 8BIT1S.	152
Figura 6.7. DRX de las muestras sinterizadas a 1100°C 2h con exceso de titanio.....	153
Figura 6.8. DRX de las muestras 8BIT1S y 8BIT1B sinterizadas a 1100°C 2h.....	154
Figura 6.9. Micrografías MEB de las muestras sinterizadas a 1100°C 2h. Ataque térmico. a) 6BIT1T, b) 6BIT3T, c) 8BIT1T y d) 8BIT3T.	156
Figura 6.10. Micrografías MEB de las muestras sinterizadas a 1100°C 2h. Ataque térmico. a) 6BIT1T y b) 8BIT3T.....	156
Figura 6.11. Micrografías MEB de la muestra 6BIT3T sinterizadas a 1100°C 2h. Ataque térmico.	157
Figura 6.12. Micrografías MEB de las muestras sinterizadas a 1100°C 2h. Ataque térmico. a) 8BIT1B y b) 8BIT1S.....	158
Figura 6.13. Micrografías MEB de la muestra 8BIT1B sinterizada a 1100°C 2h. Ataque térmico.....	159
Figura 6.14. Distribución de la relación de aspecto (longitudinal/espesor) frente al porcentaje del número de placas para las muestras sinterizadas a 1100°C 2h: a) 8BIT1B y b)8BIT1S.....	159
Figura 6.15. Distribución de la relación de aspecto (longitudinal/espesor) frente al porcentaje del número de placas para las muestras sinterizadas a 1100°C 2h: a) 6BIT1T, b) 6BIT3T, c) 8BIT1T y d)8BIT3T..	160
Figura 6.16. Espectros Raman de las muestras modificadas con titanio, sinterizadas a 1100°C 2h.....	162
Figura 6.17. Espectros Raman de las muestras modificadas con titanio, sinterizadas a 1100°C 2h en la zona 400-700 cm ⁻¹	163
Figura 6.18. Comportamiento de los números de onda de las muestras con exceso de titanio en la zona 400-700 cm ⁻¹	164
Figura 6.19. Espectros Raman de las muestras 8BIT1B y 8BIT1S, sinterizadas a 1100°C 2h.	165
Figura 6.20. Espectros Raman de las muestras 8BIT1B y 8BIT1S, sinterizadas a 1100°C 2h en la zona 400-700 cm ⁻¹	166
Figura 6.21. Variación de la constante dieléctrica y de las pérdidas con la temperatura de las muestras: a) 8BIT1T y b) 8BIT1B, sinterizadas a 1100°C 2h.	167

Figura 6.22. Variación de la constante dieléctrica y de las pérdidas con la temperatura de las muestras con exceso de titanio a 1MHz, sinterizadas a 1100°C 2h.....	168
Figura 6.23. Variación de la constante dieléctrica y de las pérdidas con la temperatura de las muestras: 8BIT, 8BIT1T, 8BIT1B y 8BIT1S a 1 MHz, sinterizadas a 1100°C 2h.....	168
Figura 6.24. Parte Real de la constante dieléctrica en función de la frecuencia para las muestras: a) 8BIT1T y b) 8BIT1B.....	170
Figura 6.25. Efecto de la temperatura en los espectros Raman de la muestra 8BIT, sinterizadas a 1100°C 2h.....	171
Figura 6.26. Efecto de la temperatura en los espectros Raman de la muestra 8BIT1T, sinterizadas a 1100°C 2h.....	172
Figura 6.27. Efecto de la temperatura en los espectros Raman de la muestra 8BIT1B, sinterizadas a 1100°C 2h.....	172
Figura 6.28. Desplazamiento de los números de onda frente a la temperatura de las muestras 8BIT, 8BIT1T y 8BIT1B.....	173
Figura 6.29. Arcos de impedancia de las muestras sinterizadas a 1100°C 2h: a) 6BIT1T, b) 6BIT3T, c) 8BIT1T, d) 8BIT3T, e) 8BIT1B y f) 8BIT1S.....	175
Figura 6.30. Curva Debye de las muestras sinterizadas a 1100°C 2h: a) 6BIT1T, b) 6BIT3T, c) 8BIT1T, d) 8BIT3T, e) 8BIT1B y f) 8BIT1S.....	176
Figura 6.31. Resultante de $R_{NZ} - R_E$ en función de la temperatura.....	177
Figura 6.32. Conductividad total frente a la temperatura.....	178
Figura 6.33. Conductividad en la zona de alta frecuencia frente a la temperatura (Zona electroactivas del interior de grano).....	180
Figura 6.34. Conductividad en la zona de frecuencia media frente a la temperatura (Zona electroactivas de Borde de Grano 1).....	181
Figura 6.35. Conductividad en la zona de frecuencia media frente a la temperatura (Zona electroactivas de Borde de Grano 2).....	183
Figura 6.36. Ciclos de histéresis de las muestras modificadas con titanio. a) 6BIT1T, b) 6BIT3T, c) 8BIT1T y d) 8BIT3T, temperatura de medición 25°C.....	184
Figura 6.37. Ciclos de histéresis a 25°C de las muestras a) 8BIT1B y b) 8BIT1S.....	185
Figura 6.38. Relación de los valores de E_c y P_r con el campo máximo aplicado en las muestras modificadas.....	186
Figura 6.39. Micrografías MEB de la muestra 8BIT1B sinterizadas a 1100°C 2h. Ataque químico.....	188
Figura 6.40. Micrografías MEB de la muestra 8BIT1T sinterizadas a 1100°C 2h. Ataque químico.....	189
Figura 6.41. Ilustración esquemática del solapamiento de dos dominios diferentes a lo largo de c-dirección. a) tipo x y b) 180°.....	190
Figura 6.42. Micrografías MEB de la muestra 8BIT1S sinterizadas a 1100°C 2h. Ataque químico.....	190
Figura A.1. Distribución de tamaño de partícula de la silenita.....	219
Figura A.2. ATD-TG del compuesto de silenita.....	220
Figura A.3. DRX del compuesto de silenita.....	220
Figura A. 4. Micrografías MEB del compuesto de silenita.....	221

Figura A. 5. Valor de la constante dieléctrica en función de la frecuencia a temperatura ambiente.	221
Figura A. 6. Arcos de impedancia del compuesto de silenita.....	222

ÍNDICE TABLAS

Tabla 1.1 Algunos ejemplos de compuestos ferroeléctricos de la familia de Aurivillius.	6
Tabla 3.1. Tipos de vibración para α -Bi ₂ O ₃ . Clasificación de los picos:.....	58
Tabla 3.2. Tipos de vibración para TiO ₂ rutilo. Clasificación de los picos:.....	59
Tabla 3.3. Tipos de vibración para la mezcla de BIT. Clasificación de los picos:	60
Tabla 3.4. Tipos de vibración de la silenita sinterizada. Clasificación de los picos:	63
Tabla 3.5. Resumen para tratamientos térmicos característicos de los tipos de vibración de la mezcla de BIT. Clasificación de los picos:.....	70
Tabla 4.1. Variación de los parámetros de red (± 0.0005 Å).	81
Tabla 4.2. Variación en la relación de aspecto (longitud/espesor) medio de las placas con la temperatura de sinterización para las muestras 6BIT y 8BIT.....	92
Tabla 4.3. Números de onda de los espectros Raman de las muestras 6BIT y 8BIT sinterizadas a 950, 975 y 1100°C 2h.....	92
Tabla 5.1. Constantes dieléctricas a temperatura ambiente (1 MHz).	102
Tabla 5.2. Valores de la Temperatura de Curie.	103
Tabla 5.3. Valores del área bajo la curva de los picos endotérmicos de las muestras 6BIT.....	112
Tabla 5.4. Semianchura del pico Debye M''.....	120
Tabla 5.5. Cálculos de las capacidades dieléctricas a diferentes frecuencias pertenecientes a la región del interior de Grano, BG1 y BG2, respectivamente.....	122
Tabla 5.6. Valores de la Energía de Activación del BIT.	126
Tabla 5.7. Valores de la Energía de Activación del BIT: Zona electroactiva del interior del Grano.	127
Tabla 5.8. Valores de la Energía de Activación del BIT: Zona electroactiva Borde de Grano 1.	128
Tabla 5.9. Valores de la Energía de Activación del BIT: Zona electroactiva Borde de Grano 2.	130
Tabla 5.10. Comparación de los valores de conducción totales	130
Tabla 5.11. Valores de Ec, Ps, Pr y E de los ciclos de histéresis de la figura 5.22.....	134
Tabla 5.12. Evolución de la constante dieléctrica a 1 MHz con la aplicación del campo eléctrico a 120°C.	137
Tabla 5.13. Evolución de la permitividad a 1 MHz con la aplicación del campo eléctrico a temperatura ambiente.	140
Tabla 5.14. Propiedades piezoeléctricas de las muestras 6BIT y 8BIT.....	143
Tabla 6.1. Parámetros de red (± 0.0005 Å).....	154
Tabla 6.2. Distorsión Ortorrómica (± 0.00005).....	155
Tabla 6.3. Microanálisis por EDS correspondientes a los granos marcados en la figura 6.10.	157
Tabla 6.4. Variación en la relación de aspecto (longitud/espesor) medio de las placas de las muestras modificadas.	161

Tabla 6.5. Números de onda de los espectros Raman de las muestras modificadas con titanio, sinterizadas a 1100°C 2h.	161
Tabla 6.6. Valores de las semianchuras de los picos 540 y 566 cm ⁻¹ de las muestras con exceso de titanio, sinterizadas a 1100°C 2h.	164
Tabla 6.7. Números de onda de los espectros Raman de las muestras 8BIT1B y 8BIT1S, sinterizadas a 1100°C 2h.	165
Tabla 6.8. Valores del área de los picos y de las semianchuras de las muestras 8BIT1B y 8BIT1S, sinterizadas a 1100°C 2h, zona 400-700 cm ⁻¹	166
Tabla 6.9. Constantes dieléctricas a temperatura ambiente (1 MHz) y valores de la Temperatura de Curie.	169
Tabla 6.10. Valores de la Energía de Activación de las muestras modificadas con titanio, 8BIT1B y 8BIT1S.	179
Tabla 6.11. Valores de la Energía de Activación de las muestras modificadas con titanio, 8BIT1B y 8BIT1S (Zona electroactivas del interior de grano).	180
Tabla 6.12. Valores de la Energía de Activación de las muestras modificadas con titanio, 8BIT1B y 8BIT1S (Zona electroactivas Borde de Grano 1).	182
Tabla 6.13. Valores de la Energía de Activación de las muestras modificadas con titanio, 8BIT1B y 8BIT1S (Zona electroactivas Borde de Grano 2).	182
Tabla 6.14. Valores de Ec, Ps, Pr y E de los ciclos de histéresis de las muestras modificadas.	185
Tabla 6.15. Propiedades piezoeléctricas de las muestras modificadas.	191

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN.

1. INTRODUCCIÓN.

1.1 *Materiales Piezoeléctricos*

Un material piezoeléctrico es aquel que genera un voltaje eléctrico como resultado de la deformación debida a la aplicación de una tensión mecánica externa (efecto piezoeléctrico directo) o, al contrario, experimenta una deformación al aplicarle un campo eléctrico externo (efecto piezoeléctrico inverso) ¹.

La condición necesaria para la aparición de piezoelectricidad es un compuesto es la ausencia de centro de simetría en su estructura. De las 32 clases cristalinas existentes solo 20 pueden presentar efecto piezoeléctrico, puede inducirse un dipolo por la aplicación de una tensión mecánica. De estos 20 grupos puntuales, solo 10 poseen un único eje polar, es decir un eje con entornos distintos en sus dos extremos, lo que da lugar a una polarización eléctrica espontánea aún en ausencia de campo eléctrico y son llamados polares o piroeléctricos. En ellos, al variar la temperatura es posible medir una corriente eléctrica conocida como “piroeléctrica”.

Los materiales ferroeléctricos son aquellos en los que, por su estructura cristalina que posee un eje polar (piroeléctricos), aparece una polarización espontánea, cuyo sentido se puede invertir por la aplicación de un campo eléctrico suficientemente elevado². Los ciclos de histéresis representan la dependencia de la polarización (P) vs un campo eléctrico (E), **figura 1.1**. La polarización espontánea depende de la temperatura. Cuando esta se eleva, P disminuye y se anula a cierta temperatura, llamada Temperatura de Curie, T_c , donde se produce una transición de fase y el material pasa al estado paraeléctrico³.

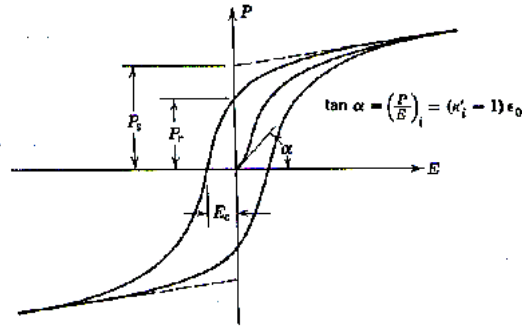


Figura 1. 1 Ciclo de histéresis de un ferroeléctrico.

Los materiales cerámicos son materiales policristalinos conformados a partir de de un polvo precursor previamente moldeados (cuerpo en verde) y densificados mediante un tratamiento térmico (sinterización). Están formadas por un gran número de cristales (granos cerámicos) orientados al azar y separados por bordes de grano. Las cerámicas presenten propiedades macroscópicas de un cuerpo isótropo. Sin embargo, en las cerámicas ferroeléctricas es posible inducir una cierta dirección preferente mediante la aplicación de un campo eléctrico (polarización) que permite la alineación de la polarización espontánea que permita la estructura de cada uno de los granos en la dirección más cercana a la del campo aplicado, **figura 1.2**. Consiguiendo de esta forma un material con una polarización espontánea neta no nula.

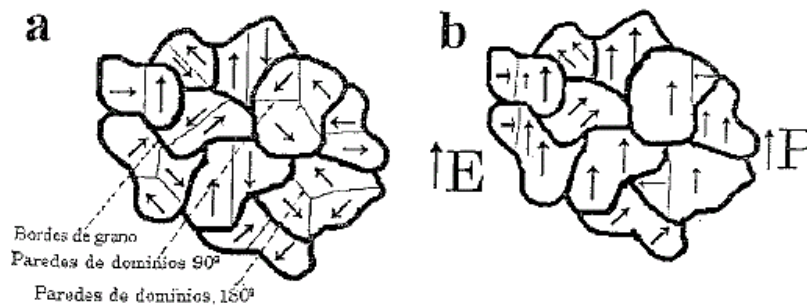


Figura 1. 2 Proceso de polarización de una cerámica.

Los materiales piezoeléctricos se usan como actuadores, sensores o transductores en un gran número de dispositivos⁴. Existen transductores eléctricos y mecánicos que se emplean en aplicaciones militares, automoción, industria, biomedicina, electrónica. De forma tradicional los piezoeléctricos se emplean en aplicaciones militares como sonares

submarinos, en medicina como ecógrafos, en aplicaciones industriales como limpiadores ultrasónicos o en control no destructivo de estructuras entre otras muchas aplicaciones. En la década de los 90, el enorme esfuerzo científico desarrollado para caracterizar sus propiedades permitió a los ingenieros disponer de los elementos necesarios para el diseño de nuevas aplicaciones. A modo de ejemplo, actualmente, en automoción los vehículos están incorporando más de 15 aplicaciones diferentes, tales como: sensores de impacto, sensores de proximidad, balance de ruedas, indicadores de desgaste de rodadura, indicadores de presión de neumáticos, filtros de radio, zumbadores para alarmas, tensores de cinturones de seguridad, motores ultrasónicos para ventanillas y elementos auxiliares, sensores de airbag, atomización de combustible, ignición de bujías, levas de alta velocidad, puertas sin llave, altavoces incorporados en techos, reductores de vibraciones y ruido, etc¹.

Hoy en día, el material cerámico piezoeléctrico más empleado es el circonato titanato de plomo ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$) conocido como PZT. Los materiales de PZT ofrecen alta actividad piezoeléctrica y bajas pérdidas dieléctricas, así como la posibilidad de adecuar su respuesta mediante dopado. Pero presentan una fuerte limitación con la temperatura de funcionamiento ya que dependiendo de las composiciones, la simetría cristalina que da origen a la respuesta piezoeléctrica no es estable. Este hecho limita el empleo de piezoeléctricos a alta temperatura. Un punto de suma importancia es que dichos materiales contienen plomo, elemento que actualmente tiene que ser eliminado según las normas europeas debido a la creciente preocupación por el reciclado y eliminación de dispositivos que contengan plomo en productos de consumo. Por lo cual se buscan materiales alternativos. Para aplicaciones de sensores piezoeléctricos de alta temperatura se emplea comúnmente cristales de cuarzo debido a que sus propiedades son prácticamente independientes de la temperatura. Sus principales inconvenientes son los bajos coeficientes piezoeléctricos y sus factores de acoplamiento electromecánicos unido a que la temperatura máxima de trabajo es 573°C, ocasionado por el cambio alotrópico de la estructura que presenta el óxido de silicio².

Una posible alternativa para la eliminación del plomo es el empleo de óxidos con estructura Aurivillius. Con lo cual en años recientes el interés por los óxidos con

estructuras Aurivillius ha crecido, ya que presentan propiedades piezoeléctricas prometedoras.

1.2 Compuestos laminares de bismuto

La familia de óxidos laminares de bismuto fue descubierta en 1949 por Bengt Aurivillius^{5,6,7}, al estudiar el diagrama de fases en el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Desde entonces el estudio de estos compuestos laminares ha sido muy extenso y se han encontrado varios compuestos con esta estructura siendo el más conocido el titanato de bismuto, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT), **tabla 1.1**. El interés de los compuestos laminares se debe a las siguientes características:

- Valores de constante dieléctrica bajos a temperatura ambiente.
- Temperaturas de Curie altas (**tabla 1.1**).
- Bajo grado de envejecimiento de las propiedades ferroeléctricas.
- Alta Anisotropía del factor de acoplamiento electromecánico.
- Campos coercitivos elevados.

Tabla 1. 1 Algunos ejemplos de compuestos ferroeléctricas de la familia de Aurivillius.

<i>Fórmula</i>	<i>m</i>	<i>T_c (°C)</i>	<i>Ref.</i>
Bi_2WO_6	1	670	8
$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$	2	940	9
$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	2	335	10
$(\text{BaSr})\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	2	210	10
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	3	675	10, 11
$\text{Sm}_2\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	3	570	12
$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	4	787	13
$\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$	5	750	14

Los compuestos laminares de bismuto tienen como fórmula $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$; donde A es un catión grande mono, di o trivalente (o mezcla de ellos), B es un catión pequeño tri, tetra, penta o hexavalente y *m* es un entero denominado factor de

integración⁵. Tiene una estructura cristalina formada por un empaquetamiento regular de capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ y de capas con composición $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ con estructura pseudoperovskita¹⁵, en las que el número de octaedros de oxígeno es igual a m , **figura 1.3**. Si m es par, el conjunto de capas pseudo-perovskita ubicado entre las capas de óxido de bismuto tiene como centro la posición A y posee un elemento de simetría especular perpendicular al eje c que separa a los octaedros; si m es impar el centro está en posición B y el plano especular divide a los octaedros. El plano paralelo a las capas de óxido de bismuto se define como plano ab de la celda primitiva, de modo que el apilamiento de capas se da a lo largo del eje c . Debido al conjunto de enlaces O-Bi-O a lo largo del eje c se ve interrumpida la estructura, no solo por la presencia de la capa $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ sino también por la traslación de la perovskita en el plano perpendicular al eje c . Esta estructura es la responsable de la anisotropía que presentan sus propiedades físicas^{16, 17, 18, 19}.

Con dicha fórmula se generan un gran número de compuestos ferroeléctricos, pero no todas las combinaciones de los cationes dan lugar a compuestos estables. Las limitaciones para estas sustituciones vienen dadas por el factor de tolerancia de Goldschmidt²⁰ definido como:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2(R_B + R_O)}} \quad (1.1)$$

Donde R_A , R_B y R_O son los radios iónicos de los átomos A, B y oxígeno, respectivamente. De acuerdo con Ismailzade y col.²¹ el valor de t en la estructura laminar está en el intervalo 0.86-0.97. Subbarao y col.¹¹ reducen este margen al rango 0.81-0.89 en las unidades pseudo-perovskita de estos compuestos Aurivillius e indica que se hace aún más estrecho al aumentar el valor de m .

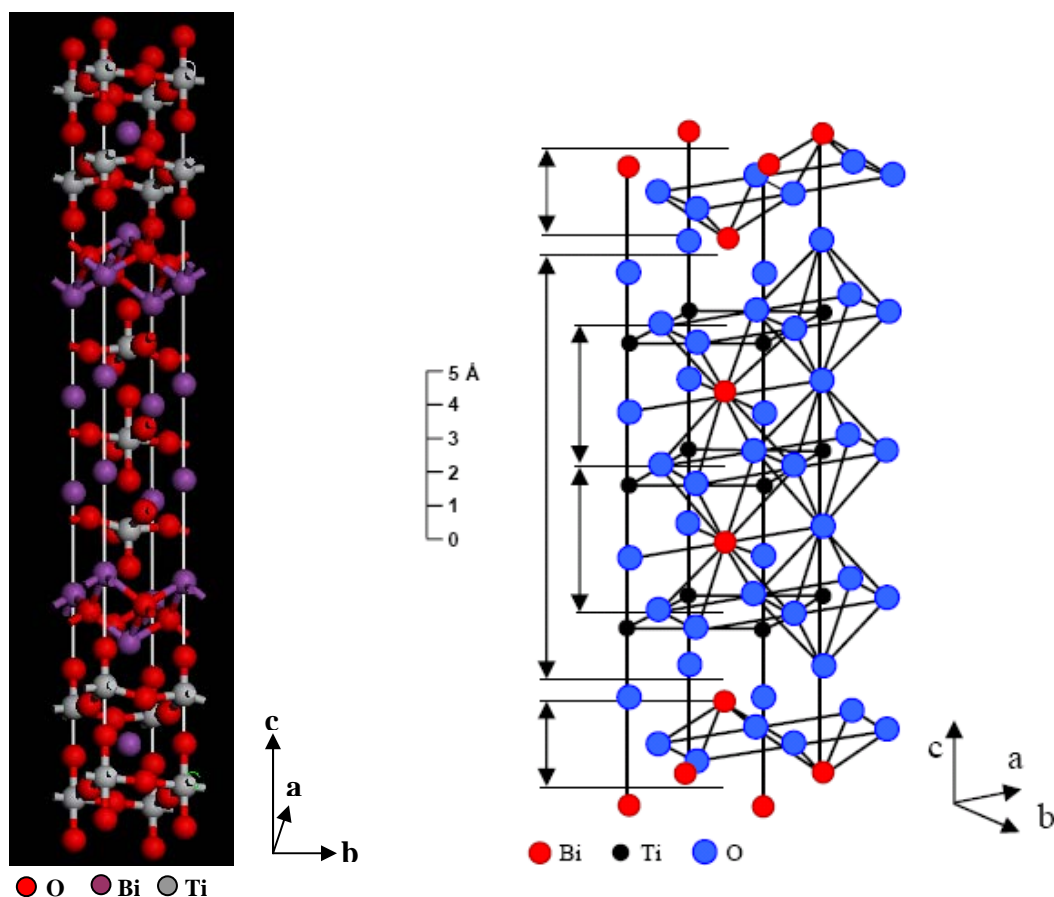


Figura 1. 3 Estructura Cristalina y mitad de la celda primitiva de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $m=3$.

La Espectroscopía Raman es una técnica muy útil para conocer y completar los estudios sobre la estructura de los compuestos de Aurivillius. El compuesto de BIT está formado por los óxidos de Bi_2O_3 y TiO_2 . Existen trabajos en los cuales se reportan la clasificación de los modos Raman en dichos óxidos^{22,23,24,25,26,27}. La observación de los modos Raman en el Bi_2O_3 es muy complicada ya que dependen fuertemente de la simetría de los enlaces del octaedro BiO_x ²⁸. De manera general, se conoce que los números de onda $>200 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a los modos internos de las moléculas óxido-metal dentro de la celda unidad de un cristal. Y los número de onda $<200 \text{ cm}^{-1}$ pertenecen a la interacción entre los iones en los cristales iónico-covalentes conocidos como los modos externos que incluyen las vibraciones tensión y rotación^{27,29}, siendo los mismos muy sensibles a la polarización³⁰. Para el caso del TiO_2 , la unidad estructural fundamental de los cristales de TiO_2 son octaedros $[\text{TiO}_6]$ y dependiendo del modo de ordenamiento y enlace se dan los diferentes polimorfismos del TiO_2 .

En la literatura existen varios trabajos que relacionan los modos Raman externos con las propiedades de polarización del BIT. Kojima y col.³¹ realizaron estudios en cerámicas de compuestos ferroeléctricos laminares, observando que los modos de la capa rígida del BIT se localizan en el rango de 57-62.5 cm^{-1} . El cuadrado de la frecuencia de los modos externos $< 200 \text{ cm}^{-1}$ está relacionado linealmente con el cuadrado de la polarización. Posteriormente estudios en monocristales de BIT en función de la temperatura, establecieron que el modo de 28 cm^{-1} desaparece cerca de la transición de fase a $T_c = 675^\circ\text{C}$, siendo esta de tipo desplazativo³¹. Por otro lado, los modos $> 100 \text{ cm}^{-1}$ no presentan grandes cambios. Pero existe poca información referente a los modos internos $> 100 \text{ cm}^{-1}$. Graves y col.³² estudiaron compuestos con estructura de Aurivillius del orden de $m = 1-4$, relacionando los modos en el rango de número de onda 500-650 cm^{-1} para el compuesto de BIT con la distorsión ortorrómbica. Yau y col.³³ observaron los efectos del exceso de bismuto contenidas en derivados metalorgánicos añadido en películas delgadas del BIT, estableciendo que inicialmente los cationes Bi^{3+} se incorporan en las capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ de la estructura y después ocupan los sitios A de la estructura pseudoperovskita, caracterizados por modos Raman con números de onda 194 cm^{-1} , produciendo un aumento de la distorsión de los octaedros TiO_6 . Mientras que los sitios B de la estructura se identifican con el modo Raman de número de onda 616 cm^{-1} .

1.3 Fases Secundarias

En el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ pequeñas variaciones locales en la estequiometría pueden dar lugar a la aparición de una pequeña cantidad de fase líquida como indica el diagrama de fases³⁴ de la **figura 1.4**. Las propiedades de transporte de los sólidos cerámicos dependen considerablemente de la densidad de bordes de grano, a menor tamaño de grano mayor densidad de bordes de grano, ya que los granos y sus fronteras presentan una composición química diferente entre sí. La movilidad del borde de grano está controlada por los procesos de difusión. Al existir fases secundarias en forma de líquido durante la sinterización puede dar lugar a caminos de difusión preferentes que contribuyen a la densificación, activan los procesos de crecimiento de grano. La distribución de la fase líquida y las fases sólidas resultantes producidas en el enfriamiento son aspectos críticos en las propiedades resultantes del material. La

principal desventaja que puede presentar la sinterización en fase líquida es que la misma permanezca después como una fase vítrea intergranular degradando sus propiedades. En el titanato de bismuto se ha demostrado^{35,36,37,38} la presencia de fases secundarias que forman líquido a bajas temperaturas, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{12}$, permitiendo que el material densifique a menor temperatura. También se ha encontrado³⁹ que el mecanismo de crecimiento de grano está asistido por una fase líquida en el BIT, pero no se ha caracterizado en profundidad la naturaleza de esta fase secundaria debido a la dificultad experimental asociada. El mecanismo de crecimiento de placa en cerámicas laminares no está bien definido aunque si se han apuntado algunos factores relevantes que contribuyen a este proceso, tales como la anisotropía en la energía superficial, la presencia de “twinning”, la segregación de impurezas o dopantes, la presencia de porosidad y el mojado anisótropo por parte de fase líquida⁴⁰.

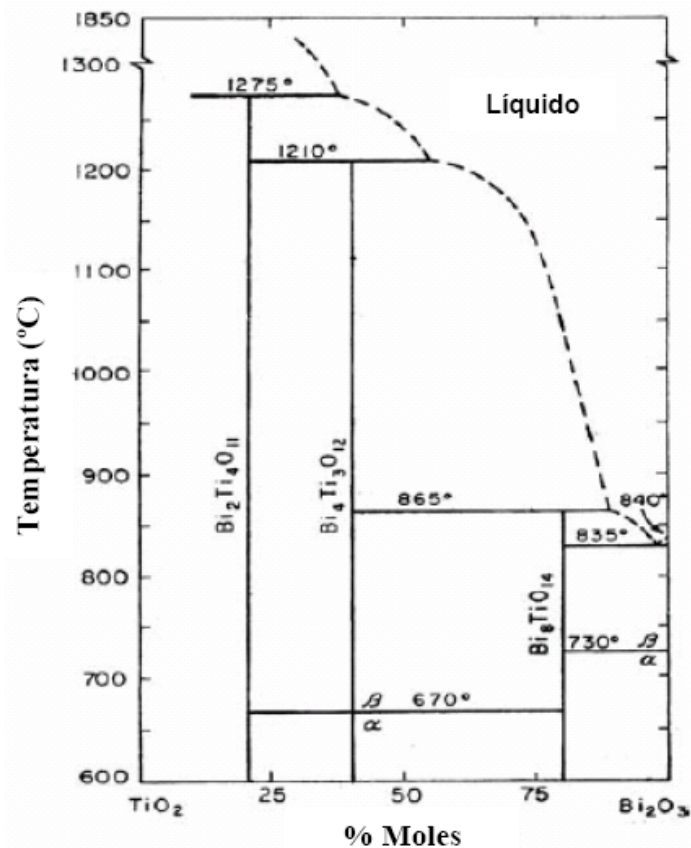


Figura 1. 4 Diagrama de fases del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.³⁴

1.4 Propiedades eléctricas y ferroeléctricas

El titanato de bismuto presenta una alta conductividad eléctrica en el plano ab , lo cual dificulta la polarización del material degradando sus propiedades piezoelectricas^{16,17}. Por tanto, uno de los aspectos más estudiados en BIT está dirigido a la disminución de la conductividad. Para minimizar esta elevada conductividad en materiales cerámicos, se han realizado estudios sobre el dopando con iones donadores el BIT^{35,41}, el control del tamaño de las partículas^{38,41}, se ha texturizado el material y se ha recocido en atmosfera de oxígeno⁴² entre otros. Sin embargo, algunos aspectos de los fenómenos de conducción en materiales cerámicos están aún bajo controversia y por tanto es difícil su control, presentando una conducción mixta iónica y electrónica tipo p^{43,44}.

El origen de la ferroelectricidad se explica desde dos puntos de vista. Por un lado, dependiendo del número de unidades pseudo-perovskitas entre las capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, valor de m . Los cationes tipo B (Ti^{4+}) están desplazados hacia una arista en los octaedros de tipo 1 (octaedros en el interior de la capa de pseudoperovskita) y hacia una cara del octaedros de tipo 2. La formación de enlaces, en los octaedros de tipo 2 (octaedros cercanos a la capa $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$), entre el oxígeno más cercano a la capa $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ y el ión de bismuto de dicha capa, causa la rotación del octaedro sobre el eje a (figura 1.5). Se muestra en el BIT, que los cambios atómicos son más complicados pues hay dos octaedros de oxígeno que cristalográficamente son diferentes.

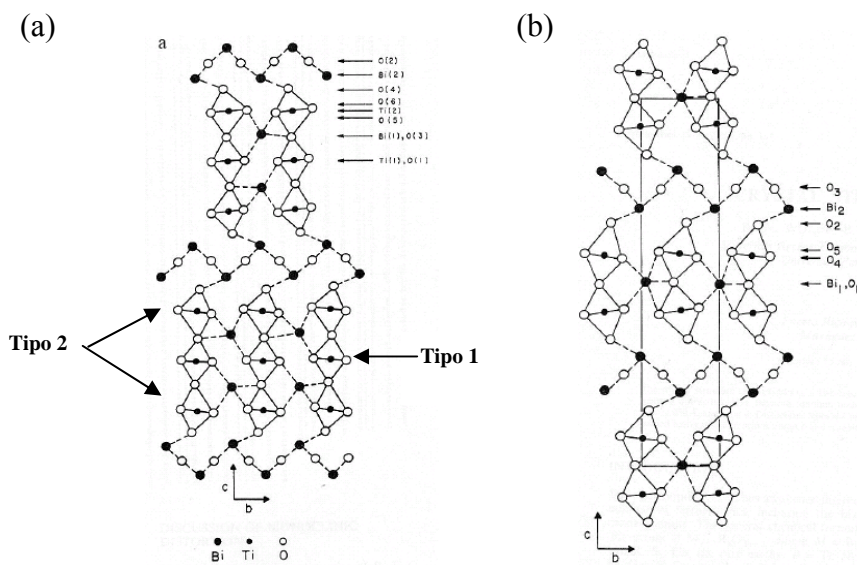


Figura 1. 5 Estructura cristalina del a) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y b) $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$.⁴⁵

En años recientes una serie de artículos^{46,47,48} cuestionan la validez de estos resultados y proponen diferentes mecanismos de polarización espontánea. Describiendo tres modos de desplazamientos básicos: 1) Origen de la polarización espontánea macroscópica observada a lo largo del eje a con respecto a la cadena de cationes de bismuto [001], $F2mm$, **figura 1.6**, 2) rotaciones de los octaedros BO_6 en torno a ejes paralelos al eje a y alternadas en sentido, ya sea el factor de integración par o impar, $Bmab$ o $Amam$, si el valor de integración es impar o par, respectivamente y 3) rotaciones alrededor de ejes paralelos a c , $Bbab$ y $Bbam$ para $m=3$, $Abam$ para $m=2$, $Abam$ y $Bbam$ para $m=1$.

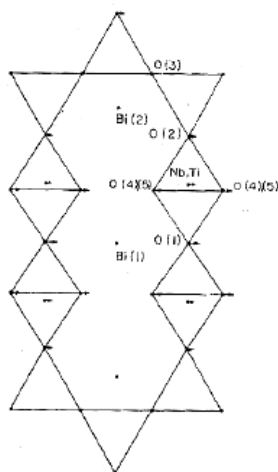


Figura 1. 6 Proyección según el eje b de los movimientos relativos de los octaedros de perovskita a lo largo del eje a .⁴⁷

1.5 Aplicaciones

Los óxidos con estructura Aurivillius son buenos candidatos como piezoeléctricos de alta temperatura de operación, en dispositivos electroópticos, en sensores de presión y en memorias no volátiles ferroeléctricas^{49,50,51} cuando son preparadas en forma de películas delgadas^{52,53}, debido a su gran polarización remanente que reducen la fatiga ferroeléctrica ya que posee bajas fugas de corriente. Sin embargo, estos materiales presentan una alta conductividad en el mismo plano donde se ubica la polarización espontánea, impidiendo obtener una respuesta piezoeléctrica adecuada^{16,17}. Una gran ventaja que presentan los materiales cerámicos piezoeléctricos es su variedad de formas y tamaños en las que pueden ser fabricados. En la actualidad los compuestos con

estructura de tipo Aurivillius, a pesar de ser materiales muy estudiados, no se integran como materiales cerámicos en aplicaciones masivas debido a los problemas descritos.

Para obtener materiales con propiedades adecuadas se ha abordado diferentes procesamientos que produzcan materiales con elevada homogeneidad composicional, alta densidad, temperaturas de sinterización bajas y una alta reactividad. Estas características deseadas se persiguen tanto en materiales cerámicos como en láminas delgadas. En el procesamiento cerámico convencional se obtienen generalmente partículas en polvo de tamaños elevado y con forma de plaqueta que dificultan el conformado de la pastilla en verde y la sinterización del material. El empleo de temperaturas elevadas de sinterización y la existencia de fluctuaciones composicionales lleva asociada la formación de fases secundarias y produce el de crecimiento exagerado de grano. Dado que la dirección de máxima conductividad es también la dirección de máxima polarización, uno de los objetivos primordiales en estos materiales ha sido la disminución de su conductividad^{16,42}. Para alcanzar este objetivo se han realizado estudios sobre la optimización de la síntesis empleando diferentes técnicas como síntesis hidrotermal⁵⁴, síntesis en sales fundidas⁵⁵, síntesis de solgel⁵⁶, coprecipitación⁵⁷, prensado en caliente⁵⁸, activación mecanoquímica⁵⁹, síntesis a partir de un precursor polimérico metalo-orgánico⁶⁰. Los métodos ofrecen ventajas como: mayor pureza de precursores, control del tamaño de partícula bajas temperaturas de sinterización.

Las mejores propiedades piezoeléctricas se obtienen para materiales en forma de monocristal. El problema de los monocristales es el crecimiento de los mismos sin defectos, su elevado coste y la dificultad de obtener materiales en forma masiva. Por lo cual se busco la alternativa de cerámicas ferroeléctricas. Estos presentan alta temperatura de transición ferro-paraeléctrica y tienen mayores coeficientes de acoplo. Muchos materiales ferroeléctricas que no pueden ser crecidos como monocristal y en forma de cerámica no presentan piezoelectricidad adecuada para su empleo pero pueden ser usados en aplicaciones piezoeléctricas como láminas delgadas. La integración de láminas delgadas en microdispositivos avanzados como memorias volátiles de acceso directo abre un número importante de aplicaciones para los compuestos laminares basados en estos materiales en estructura de Aurivillius⁶¹. El material se deposita y se

crece sobre un sustrato que sirve de soporte permitiendo la integración de la electrocerámica en un dispositivo^{1,62,63}. Los avances en las técnicas de micromecanización están permitiendo el desarrollo de numerosos dispositivos como: microactuadores, micromotores y microsensores.

Las mejoras de las propiedades en lámina delgada incluyen la disminución de su los espesores para aumentar la densidad de carga almacenada además de reducir el voltaje de conmutación utilizado en las memorias ferroeléctricas. La reducción del espesor supone así mismo la obtención de frecuencias de resonancias mayores para aplicaciones como piezoeléctrico que supone un aumento de la sensibilidad de los sensores piroeléctricos o químicos debido a la mayor relación superficie-volumen. Para su mejora sigue siendo necesario un completo entendimiento de las propiedades del material y en particular de aquellos aspectos que siguen siendo limitantes en la obtención de propiedades óptimas y así transferirlos a láminas delgadas.

Capítulo 2

PROCESAMIENTO CERÁMICO Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

2. PROCESAMIENTO CERÁMICO Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1. Procesamiento Cerámico

Las materias primas utilizadas para la preparación del compuesto de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ empleando la reacción en estado sólido a partir de la mezcla convencional de los óxidos fueron: TiO_2 con un tamaño de partícula medio de $1.04\ \mu\text{m}$ de la marca ALFA AESAR y Bi_2O_3 con un tamaño de partícula medio de $11.89\ \mu\text{m}$ de la marca OMICRON QUÍMICA S.A., ambos con una pureza del 99.9%. En la **figura 2.1** se observa los patrones de difracción de cada materia prima, donde el óxido de titanio se corresponde con el polimorfismo del rutilo y el óxido de bismuto con el polimorfismo $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

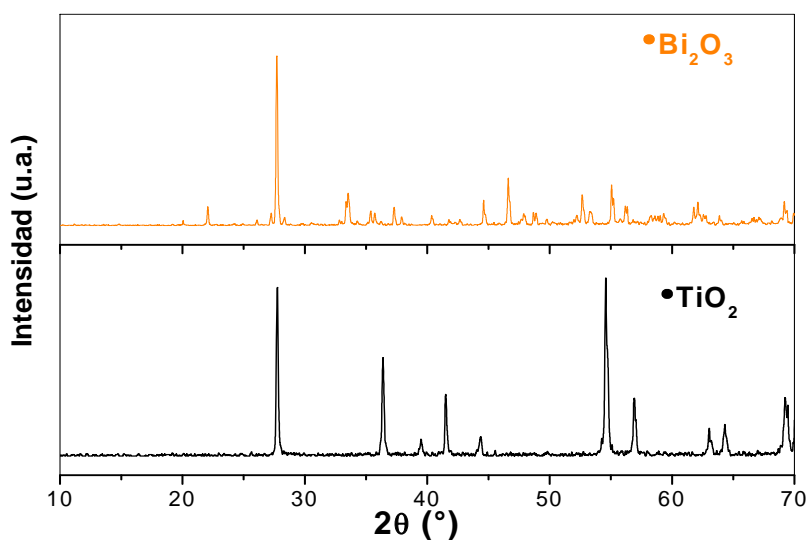


Figura 2. 1 DRX de las materias primas.

En la **figura 2.2** se muestra el Diagrama de flujo del procesamiento para la obtención del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Inicialmente se pesó la cantidad estequiométrica correspondiente a cada compuesto. Luego se molturó en un molino de atricción con bolas de ZrO_2 de $1.2\ \text{mm}$ de diámetro promedio, durante 3 horas utilizando agua y un 0.6% en peso del defloculante T5003 Rohm & Haas, para su homogeneización completa. El polvo obtenido se secó durante 24 horas a una temperatura de 60°C y se

completa. El polvo obtenido se secó durante 24 horas a una temperatura de 60°C y se tamizó por una malla de 100µm, para granular el polvo. Posteriormente el polvo resultante de la mezcla se calcinó durante 2 horas en un horno eléctrico Agni GMBH, con programador Eurotherm 2416, empleando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3°C/min. Las temperaturas empleadas para la calcinación fueron de 600°C ó 800° C, 2h.

El polvo calcinado se molturó nuevamente en el molino de atricción durante 4 horas, utilizando 0.6% en peso del defloculante T5003 Rohm & Haas. También se empleó una turbina de alta velocidad de cizalla Ika Ultraturrax T50 (UTX) durante 10 minutos a 4000 rpm⁶⁴, para desaglomerar las partículas mediante un fuerte gradiente de cizalla entre el rotor y el estator. El polvo resultante se secó durante 24 horas a una temperatura de 60°C y se tamizó por una malla de 100µm. En esta etapa se caracterizaron los polvos calcinados mediante las técnicas de tamaño de partícula, ATD-TG, Dilatometría, DRX, Espectroscopía de Raman, MEB y MET.

La siguiente etapa se corresponde con el conformado en discos. A los polvos cerámicos se les adiciona el 8% en peso de aglomerante. El aglomerante tiene una composición de 20% en peso de Paraloid (Rohm & Haas) y un 80% en peso de acetona, la mezcla se homogeneizó en un mortero de ágata hasta que se eliminó la acetona y se secó a 60°C en estufa. El polvo resultante se tamizó por una malla de 100 µm para granular la mezcla. El aglomerante se empleó para facilitar el deslizamiento de los polvos entre sí y a través del molde, así como lograr la compactación de los mismos. El conformado del polvo se realizó en troqueles de acero inoxidable de diferentes diámetros 0.8, 1.0 y 1.5 cm. Las pastillas fueron prensadas uniaxialmente empleando una presión de 200 MPa. El espesor promedio de las pastillas resultantes fue de 0.5 cm. También se conformaron barras pequeñas mediante prensado isostático a una presión de 140 MPa. Para la eliminación del aglomerante y de la materia orgánica se calcinaron las pastillas a 500°C durante 30 min, con una velocidad de calentamiento de 1°C/min y una velocidad de enfriamiento de 3°C/min. En esta etapa se registran el peso y las dimensiones de las pastillas. Las pastillas calcinadas se sinterizan a diferentes temperaturas comprendidas entre 950 y 1100°C, durante 2 horas con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3°C/min.

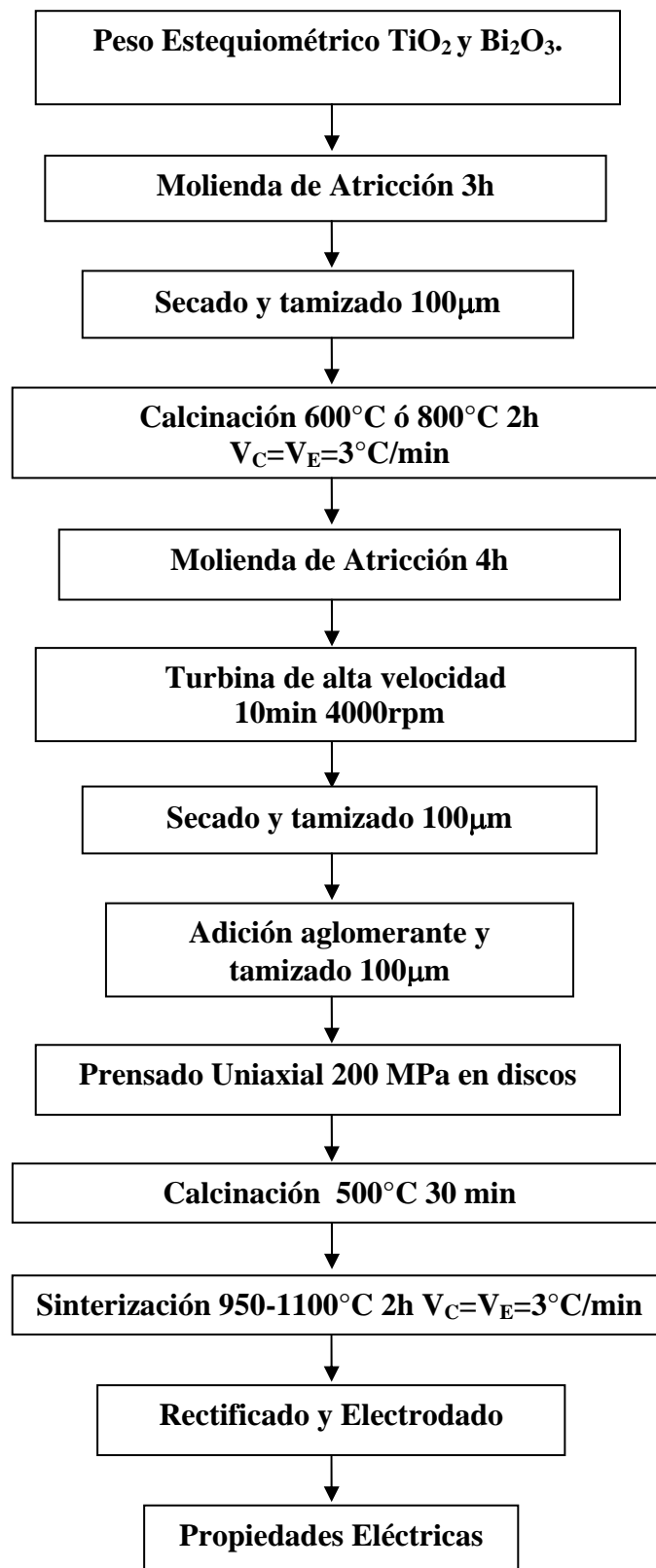


Figura 2. 2 Diagrama de Flujo del Procesamiento cerámico seguido.

El material cerámico sinterizado se caracterizó evaluando la densidad y la pérdida de peso. La pérdida de peso se determina por diferencia de pesada entre el compacto en verde y el material sinterizado. La densidad se determinó por inmersión en agua destilada (procedimiento de Arquímedes), que para materiales en los que se alcanza una densidad experimental superior al 95% de la densidad teórica resulta ser un método muy preciso, pudiéndose determinar el valor de la densidad con un error inferior al 1%. Para ello se empleó la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{P_s}{(P_s - P_A)} \quad (2.1)$$

Donde ρ es la densidad aparente de la muestra, P_s es el peso del material cerámico sinterizado y P_A es el peso del material cerámico inmerso en el agua, a 25°C. Si la densificación de < 95% de la densidad teórica y se presenta porosidad abierta, la densidad se determinó empleando la inmersión en Mercurio. El cálculo empleado se realizó con la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{(P_s * Hg)}{(P_s + P_{Hg})} \quad (2.2)$$

P_{Hg} es el peso de la pieza cerámica inmersa en el mercurio y Hg es una constante que está en función de la temperatura de medición. En todos los casos las mediciones se hicieron a 23°C con lo cual la constante toma el valor de 13.53.

La evolución termoquímica se realizó mediante Análisis Térmico Diferencial y Termogravimetría (ATD-TG), así como mediante dilatometría. Con la Espectroscopía Raman se obtuvo información química y estructural de las muestras. Las fases cristalinas presentes en el material se determinaron mediante Difracción de Rayos X (DRX). La caracterización microestructural se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Barrido de Efecto de

Campo (MEB-EC). La relación de aspecto de las placas se determinó empleando un analizador de imágenes. Para la caracterización microestructural de muestras sinterizadas es necesario realizar una etapa previa de pulido hasta conseguir un brillo especular en la superficie de las mismas. Para ello se realizó un proceso de pulido metalográfico empleando papel de carburo de silicio y paños de diamante con un tamaño de partícula de 6, 3 y 1 μm sucesivamente en una pulidora Grinder-Polisher Motopol 12 de Buehler Ltd. Tras el pulido se realizó un ataque térmico o químico⁶⁵ de la superficie de la muestra que permitió resaltar los bordes de grano. El ataque térmico se realizó a una temperatura un 10% inferior a la temperatura de sinterización de la muestra durante 15 minutos con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 15°C/min. El ataque químico se realizó sumergiendo la muestra en una mezcla de HF, NH₄F y H₂O en relación molar 2:1.2:3 durante 1 minuto a 50°C⁶⁵.

Las medidas de conductividad eléctrica con el método de Espectroscopía de Impedancia Compleja y de las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas se realizaron sobre materiales sinterizados, mecanizados en forma de discos plano-paralelos con un espesor aproximado de 0.5 mm, a los que se aplica pintura de plata como electrodo sobre ambas caras. La pintura de plata consiste en una suspensión de plata coloidal en un medio orgánico. Una vez seca la superficie de los discos a 60°C de temperatura se introdujeron en un horno para sinterizar el electrodo. La temperatura y tiempo elegido para este tratamiento fue de 700°C durante 30 minutos, con una velocidad de calentamiento de 1°C/min y una velocidad de enfriamiento de 3°C/min. Las propiedades ferroeléctricas se determinaron así mismo sobre materiales sinterizados y electrodados.

2.2. Técnicas Experimentales empleadas

a) Tamaño de partícula

El tamaño de partícula para el 50% de la distribución d_{50} , conocido como tamaño medio, así como la distribución de tamaños, se han determinado mediante un equipo Láser Coulter LS130 de Malvern Instruments, equipado con un láser que emite luz de 750 nm con una lámpara halógena de wolframio como fuente de luz polarizada. El polvo cuyo tamaño de partícula se desea medir, se pone en suspensión acuosa,

empleando ultrasonidos para dispersar el material, manteniéndose el polvo en suspensión mientras se realiza la medida. El sistema de medida se basa en la difracción que experimenta un haz láser al interaccionar con las partículas de sólido puestas en suspensión. El haz de láser al incidir sobre las partículas es difractado en diferentes direcciones donde son recogidos por los correspondientes detectores. Las direcciones son función del tamaño de partícula. Este método permite determinar de manera óptima tamaños de partícula entre 0.3 y 800 μm .

b) Análisis Térmico Diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)

El Análisis Térmico incluye un grupo de técnicas que relacionan determinados parámetros físicos y químicos de una muestra problema con los cambios de temperatura. Los análisis empleados son el Análisis Térmico Diferencial (ATD) y la Termogravimetría (TG). La técnica ATD registra las diferencias de temperatura entre la muestra del ensayo y una muestra patrón, en este caso polvo de α -alúmina. Cuando las muestras se someten a idénticos regímenes de temperatura en un horno calentado a velocidad controlada. En la curva obtenida aparecen una serie de picos cuya posición está determinada por la composición química, estructura cristalina y los cambios energéticos, debido a las reacciones que ocurren durante el calentamiento⁶⁶. Por tanto los distintos picos indican las temperaturas en las que ocurren cada uno de esos cambios energéticos y si las reacciones que los determinan transcurren con absorción de calor (picos endotérmicos) o con desprendimientos de calor (picos exotérmicos). En ausencia de cambios energéticos la línea base es horizontal. El área de un pico de ATD representa la energía involucrada en los diferentes procesos que ocurren. Esto permite utilizar el ATD en el estudio de transiciones en estado sólido, reacciones de descomposición de una sustancia, etc. El Análisis Termogravimétrico permite detectar mediante la termobalanza las variaciones de peso que se producen en la muestra al someterla a un tratamiento térmico frente al mismo patrón. El equipo empleado en estos estudios fue un analizador térmico de la casa Netzsch modelo STA 409, que incorpora un controlador de temperatura Netzsch 414/2. Las muestras del ensayo se colocaron en un crisol de platino. La velocidad de calentamiento fue de 3°C/min en un rango de temperatura de 100-1100°C.

c) Dilatometría

El coeficiente de dilatación térmica puede ser expresado como el cambio en longitud (superficie o volumen) de un material referido a una unidad de longitud (superficie o volumen), por cada grado que aumenta la temperatura. Esta técnica permite estudiar las variaciones dimensionales que sufren los materiales cuando se someten a un tratamiento térmico. Quedando reflejado un cambio volumétrico cuando ocurra una reacción, o un cambio de fases o aparición de fase líquida.

El cambio dimensional se define como dL/L_0 , cantidad que refleja el cambio en la longitud inicial del compacto, L_0 , al alcanzar una longitud L_S durante la sinterización. Si $L_S < L_0$ entonces $dL/L_0 < 0$ indicando que la muestra ha contraído y que su densidad, si no se ha producido variación en la masa del compacto, ha aumentado. En el caso contrario, el material se habría expandido y su densidad habría disminuido si mantiene la masa inicial. Para procesos de calentamiento a velocidad constante se puede registrar además la velocidad de contracción en función de la temperatura debido a la relación lineal que existe entre la temperatura y el tiempo durante el proceso⁶⁷:

$$d[(L_S - L_0)/L_0]/dT \quad (2.3)$$

Los ensayos dilatométricos se realizaron en un dilatómetro Netzch modelo 407/E. La velocidad de calentamiento fue de 5°C/min. Las muestras se compactaron por prensado uniaxial en forma de cilindros de 8 mm de diámetro y 1 cm de altura con caras plano paralelas. Durante el tratamiento de los datos se restaron las contribuciones del soporte y el palpador, determinadas por calibración previa.

d) Difracción de Rayos X (DRX)

Para la identificación de las fases cristalinas presentes en las cerámicas se realiza el estudio de Difracción de Rayos X. Para la cual, se empleó la técnica de polvo de Hull-

Debye-Scherrer⁶⁸. El método de análisis es no destructivo requiriendo pequeñas cantidades de muestra (~ 0.1 mg) la cual puede estar en forma de polvo o sección sólida. El difractómetro utilizado es de la marca Siemens modelo D5000 con un generador KRISTALLOFLEX 710 totalmente computerizado. La técnica de difracción en polvo se utiliza para identificar muestras sólidas comparando la posición de sus líneas de difracción y sus intensidades con los datos presentes en un banco de datos (The powder diffraction files mantenido por el Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS). Las condiciones de trabajo empleadas fueron un voltaje de 50 kV y una intensidad de 30 mA, con una velocidad de barrido variable (2- 1.5 seg) en función de las características de cada muestra. La radiación utilizada fue la $K_{\alpha 1}$ del Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) con filtro de Ni, para ángulos 2θ entre 10 y 70°. Además se empleó una portamuestras rotatorio (15 r.p.m.) para minimizar la influencia del tamaño de grano y de la orientación cristalina sobre la intensidad de las señales obtenidas. El alineamiento del goniómetro se ha comprobado mediante el empleo de un patrón estándar de silicio policristalino. El análisis de la estructura y el cálculo de los parámetros de red se realizaron a partir de los difractogramas de rayos X, mediante un programa de ajuste por mínimos cuadrados.

e) Espectroscopía Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Las variaciones de frecuencia observadas son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a movimientos vibracionales y rotacionales. Estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de los átomos que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos

vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

El espectro Raman representa la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ν al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda que se expresa en cm^{-1} :

$$\nu = \nu / c = 1 / \lambda \quad (2.4)$$

Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material sin necesitar una preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis siendo por tanto no destructiva.

El equipo utilizado consta de una fuente de luz monocromática, láser azul con $\lambda = 488$ nm, conectada a una fibra óptica de excitación que guía la luz hasta el cabezal óptico y la focaliza sobre la muestra. La luz dispersada por la muestra se recoge a través del mismo cabezal óptico y mediante la fibra óptica se guía hasta el monocromador que la separa espacial y espectralmente. El CCD transforma los fotones de la luz dispersada en señal eléctrica digital y el espectro se remite al ordenador. Las condiciones de medición fueron en modo estático con 1 seg de permanencia en el detector. El número de acumulaciones varía de 5-15 dependiendo de la muestra tratada.

El equipo consta de un Sistema Renishaw Micro-Raman 1000, equipado con un detector CCD refrigerado a -73 °C. El sistema está previsto de un monocromador sencillo y un filtro holográfico Notch para eliminar la dispersión elástica, obteniendo una señal Raman mayor que en los espectrómetros con triple monocromador. El equipo dispone de una celda modelo Linkam TS-1500 (**figura 2.3**), que permite realizar tratamientos térmicos bajo flujo de gases hasta temperaturas de 1500 °C.



Figura 2. 3. Celda Linkam TS-1500

f) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB y MEB-EC)

La Microscopía Electrónica de Barrido permite determinar de una manera directa el tamaño de partícula o de grano y analizar la microestructura. En esta microscopía un haz de electrones se enfoca sobre la muestra y barre un área rectangular pequeña. Los electrones que conforman el haz interactúan con la muestra produciendo electrones secundarios, corrientes internas, emisión de fotones, etc., que son apropiadamente detectados y utilizados para generar una imagen. Los electrones retrodispersados y secundarios son los que constituyen las señales de más interés en esta técnica, ya que dependiendo de las diferencias topográficas de la superficie, el haz de electrones que incide sobre las muestras dará lugar a distintas intensidades de los mismos. También se realizaron análisis cualitativos a las muestras empleando espectros simultáneos de dispersión de energías llamados EDS. Los cuales tienen incorporados en su software un programa de corrección ZAF. Esta corrección ZAF del programa tiene en cuenta la influencia del número atómico, Z , la absorción del detector, A , y la fluorescencia de rayos X inducida en la muestra, F .

Las muestras se colocan sobre un portamuestras y se someten a un proceso de metalización, para hacer su superficie conductora, mediante evaporación y deposición en vacío de una capa de oro de aproximadamente 10 nm sobre la superficie pulida. Estos espesores de recubrimiento metálico son suficientes para eliminar los efectos de carga y degradación térmica durante la observación.

Se utilizó un microscopio electrónico de la marca Zeiss modelo DSM-950, con un poder de resolución de 7 nm, que permite profundidades de campo del orden de 50 nm. El voltaje de aceleración fue de 20 kV. Así como un Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo Hitachi S-4700 (MEB-EC) con una resolución de 1.5 nm a 15 kV, que permite una variación en el voltaje de aceleración de 0.5 a 30 kV; el voltaje de trabajo empleado para nuestras muestras fue entre 20-25 kV. El equipo incorpora una microsonda EDS Noran provista de software de adquisición de datos System Six.

g) Microscopía Electrónica de Trasmisión (MET)

Para obtener una información más precisa sobre la morfología, tamaño y estado de aglomeración de las partículas de polvo o de muestras delgadas se utilizó la Microscopía Electrónica de Trasmisión (MET). Las muestras en polvo se dispersaron en una rejilla de cobre cubierta con una película de carbono. A su vez, las muestras se cubrieron con una película de carbono para mejorar el contraste y eliminar los efectos de carga eléctrica. El microscopio emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea observar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por la muestra y otros la atraviesan y la sombra de los detalles finos se captura formando una imagen aumentada de la muestra. El análisis se realizó en un microscopio electrónico de Trasmisión de la casa Hitachi modelo H-7000 de 125 kV, con una resolución de 4 nm.

h) Análisis de Imágenes

Para el análisis de las imágenes se empleó un método semiautomático para la adquisición, tratamiento y medida de la relación de aspecto (longitud/espesor), número de granos y desviación estándar de los granos tipo placa. El método parte de una imagen digitalizada obtenida por microscopía que se transforma en una imagen binaria que defina y delimite el objeto a medir. Para una mayor precisión de las relaciones de aspecto y debido a la forma de plaquetas características de los granos de estructuras Aurivillius, se emplearon las longitudes de Feret máxima y mínima de entre las medidas en 48 direcciones diferentes en cada grano. Definiéndose las longitudes de Feret de un objeto, **figura 2.4**, se definen como las distancias entre pares de tangentes paralelas a la

proyección del contorno del grano⁶⁹. Estas mediciones se llevaron acabo con un procesador de imágenes provisto de un programa de Análisis Leica Qwin de Leica Microsystems. La incertidumbre fue calculada mediante la desviación estándar de las relaciones de aspecto.

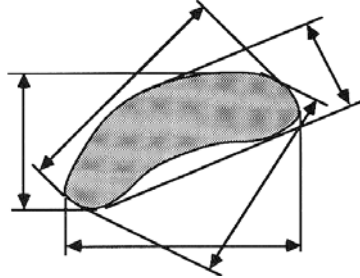


Figura 2. 4. Diámetros de Feret medidos en varias direcciones en un objeto no rectangular⁶⁹.

i) Caracterización Dieléctrica

La caracterización dieléctrica se realizó por medio de la espectroscopía de impedancia compleja, ya que es un potente método de caracterización de muchas de las propiedades eléctricas de los materiales y las interfases entre estos y sus electrodos. La impedancia Z es una magnitud compleja cuya parte real corresponde con la respuesta eléctrica de un elemento puramente resistivo y cuya parte imaginaria es la combinación de un elemento capacitivo y otro inductivo.

$$Z^* = R + i \left(\frac{1}{\omega C} + \omega L \right) \quad (2.5)$$

El procedimiento general es aplicar un estímulo eléctrico (un voltaje o una corriente conocidos) a los electrodos de la muestra y analizar la respuesta (la corriente o el voltaje resultantes). El flujo de carga que atraviesa el sistema muestra-electrodos depende de la resistencia del electrodo, resistencia de la muestra y de las reacciones electroquímicas de su interfase. Este flujo puede ser alterado, además, por la presencia de segundas fases en bordes de grano, así como por defectos puntuales a lo largo de todo el material. Aunque hay diferentes formas de aplicar esos estímulos eléctricos para medir la impedancia un voltaje de frecuencia alterna de baja intensidad a una frecuencia variable, en este trabajo se midió la amplitud y el desfase de la señal recogida en relación con la

señal aplicada a esa frecuencia. En una cerámica esta respuesta depende de la estructura cristalina del material y de su microestructura (bordes de grano, paredes de dominio, segundas fases, etc).

Cualquier propiedad intrínseca que influya en la conductividad del sistema material-electrodos puede ser estudiada mediante esta técnica. Los parámetros derivados de un espectro de impedancia se pueden agrupar generalmente dentro de uno de los dos grupos siguientes: (a) los que se refieren sólo al material propiamente dicho y, (b) aquellos que pertenecen a la interfase material-electrodo. La forma de diferenciar entre comportamientos pertenecientes a cada uno de ellos es acudir al dominio de la frecuencia, considerando que cada uno de estos parámetros tiene una ventana de frecuencias propia de existencia.

A partir de las medidas de Z^* en función de la temperatura se obtuvo el valor de la parte real de la permitividad dieléctrica, ϵ' , para obtener las curvas lambda características de los materiales ferroeléctricos. Midiendo el valor de la impedancia compleja Z se puede obtener el valor de C , a partir de la expresión (2.5). Con ese valor de C y considerando factores geométricos se obtiene la permitividad dieléctrica, ϵ' y el factor de pérdidas dieléctricas $\tan \delta$ como:

$$\epsilon' = C \frac{A}{d} \quad \tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{con} \quad \epsilon'' = \omega CR \quad (2.6)$$

Donde A es el área del material y d su espesor. La medida de la curva lambda, ϵ'' (T) se realizó en todos los casos en función de la frecuencia.

Las propiedades eléctricas se determinaron en muestras plano-paralelas, empleando los analizadores de impedancia HP4192A y HP4294A controlados por un ordenador. Estos analizadores permiten un barrido de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz con una resolución de 1 mHz. El voltaje de señal aplicado fue de 0.5 V. Las conexiones entre muestra e impedancímetro se realizaron con cables coaxiales, cortocircuitando sus conductores exteriores y conectándolos al terminal de tierra del impedancímetro. Todas las medidas en corriente alterna se realizaron usando un circuito equivalente RC en paralelo. El

analizador de impedancia proporciona los valores del módulo de la capacidad, C , y conductancia, G , para la frecuencia, f , del campo aplicado.

La conductividad compleja $\sigma^*(\omega)$ está definida por:

$$\sigma^*(\omega) = i\varepsilon_0\omega\varepsilon^* = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad (2.7)$$

en donde la parte real $\sigma'(\omega) = \varepsilon_0\omega\varepsilon''$ corresponde a la conductividad resultante del movimiento de cargas libres que puede medirse en corriente directa; la parte imaginaria $\sigma''(\omega) = \varepsilon_0\omega\varepsilon'$ está determinada por la corriente de desplazamiento en campo alterno.

El cálculo de la conductividad en campo alterno (ca) se ha realizado con el método de impedancia compleja. Físicamente, la impedancia se define como el cociente entre el voltaje aplicado a un circuito y la intensidad de corriente generada. Dado el desfase que existe entre estas dos magnitudes, conviene expresarla como una cantidad compleja:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) = (1/G) + i(1/\omega C) \quad (2.8)$$

Para un circuito ideal RC paralelo con un único tiempo de relajación $t = RC$, las partes real Z' e imaginaria Z'' de la impedancia están determinadas por las ecuaciones:

$$Z'(f) = G / [G^2 + 4\pi^2 f^2 C^2] \quad (2.9)$$

$$Z''(f) = 2\pi f C / [G^2 + 4\pi^2 f^2 C^2] \quad (2.10)$$

El lugar geométrico de la representación en el plano complejo de la impedancia, es decir, Z'' frente a Z' para cada frecuencia f , es una semicircunferencia centrada en el eje real y cuya intersección con éste es inversamente proporcional a la conductividad ca de la muestra (Ver **figura 2.5**).

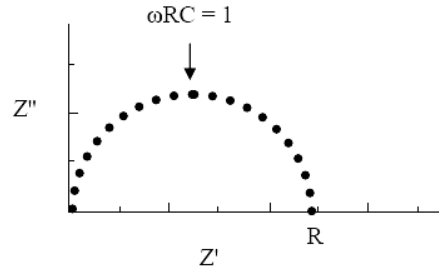


Figura 2. 5. Diagrama de impedancias para un dieléctrico ideal.

En materiales no ideales se produce una distribución de tiempos de relajación y entonces el arco de circunferencia aparece achatado y/o su centro se localiza bajo el eje real. En los materiales cerámicos dieléctricos, donde hay más de una fase o estructuras diferentes, se observan arcos sucesivos o solapados, **figura 2.6**, dependiendo del grado de diferencia microestructural entre las fases y de la homogeneidad de cada una de ellas. Así, un material dieléctrico puede asimilarse a un circuito RC paralelo o a varios circuitos RC paralelo ubicados en serie. El método de impedancia compleja consiste en representar la impedancia en el plano complejo, ajustar matemáticamente con una semicircunferencia los arcos que aparecen en la representación, y calcular la conductividad a partir de la intersección de la semicircunferencia con el eje real. Si los resultados de la medida corresponden a una distribución de tiempos de relajación para una fase dada, entonces los cálculos posibles proporcionan valores promedio de conductividad para dicha fase. El solapamiento de arcos es la principal fuente de error en el cálculo de la conductividad por este método y en ocasiones no permite realizar cálculos con un error aceptable^{70,71,72}.

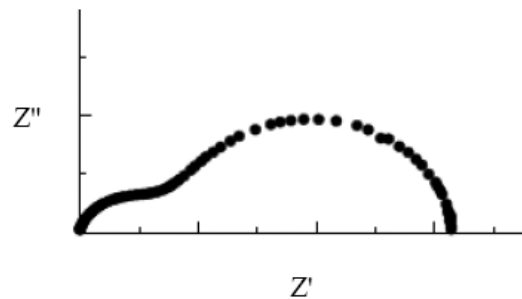


Figura 2. 6. Diagrama de impedancias para un dieléctrico con una distribución de tiempos de relajación.

Al representar el logaritmo de la conductividad frente al inverso de la temperatura, usualmente los datos se ajustan a una recta, y con ello a un modelo de conducción térmicamente activado expresado por:

$$\sigma \propto \exp (-E_a/kT) \quad (2.11)$$

Del cual es posible extraer el valor de la energía de activación E_a del proceso involucrado. El método es aplicable en un intervalo de temperatura en el que es posible obtener un arco, al menos parcial, en las medidas experimentales. Para el análisis de conductividad el intervalo de frecuencias utilizado fue de 100 Hz a 10 MHz.

En todas las medidas realizadas a diferentes temperaturas, se utilizó un portamuestras con electrodos de platino ubicado en un horno tubular apantallado exteriormente. Se empleó un termopar de aleación Chromel-Alumel colocado a una distancia menor de 6 mm de la muestra. La calibración del sistema se realizó con un termopar localizado en el sitio de la muestra calentando y enfriando el horno. La Temperatura de Curie fue determinada en el punto de máxima constante dieléctrica para un rango de temperaturas de 20°C hasta 750°C, donde el error en la medida de la Temperatura de Curie fue de $\pm 5^\circ\text{C}$. La medida de conductividad se realizó en el rango de temperaturas de 400°C a 740°C.

El control automático de medidas con temperatura variable de las magnitudes dieléctricas y de conducción se realizó mediante programas desarrollados en el Departamento de Electrocerámica – Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC.

j) Medidas de Histéresis Ferroeléctrica

Las propiedades ferroeléctricas se determinaron a partir de las medidas de los ciclos de histéresis ferroeléctrica de las diferentes muestras. El equipo experimental utilizado fue un histeresímetro modelo RT6000HVS (Radiant Technologies), en la configuración de alto voltaje y con la aplicación de un campo eléctrico en forma de pulsos. Para la producción de la curva de histéresis el voltaje pasa de cero a un valor máximo y del valor máximo a uno mínimo (pasando a través del voltaje cero) finalizando con el retorno del voltaje mínimo a cero. Debido a la limitación de la fuente de alto voltaje

utilizada (máximo 4kV), fue necesario utilizar muestras con espesores en torno a 100 μm , en algunos casos, para alcanzar curvas de histéresis ferroeléctrica saturadas. Las muestras se sumergieron en aceite de silicona para prevenir descargas entre los electrodos durante la medida.

k) Medidas Piezoeléctricas

Los discos electrodados se sometieron a un campo eléctrico de corriente continua de 40 kV/cm durante 2h en un baño de aceite de silicona a temperatura ambiente. Los discos polarizados fueron caracterizados a fin de determinar las siguientes constantes dieléctricas-piezoeléctricas^{73,74,75}:

- Los factores de acoplamiento electromecánico k_t y k_p que corresponden a modos de vibración planar al eje de polarización.
- La constante de frecuencia f_n ($f_n = f_r \cdot d$, siendo f_r la frecuencia de resonancia y d la dimensión) en el modo planar.
- El coeficiente piezoeléctrico d_{33} .

Utilizando el método de resonancia y a partir de la frecuencia resonante f_r (impedancia mínima) y de la frecuencia antirresonante f_a (impedancia máxima), se pueden obtener los distintos parámetros electromecánicos y piezoeléctricos de un material polarizado. El equipo empleado para la caracterización piezoeléctrica fue el mismo que para la caracterización dieléctrica. El coeficiente piezoeléctrico d_{33} se llevaron a cabo en un BERLINCOURT PIEZO-d METER CADT de la firma Channel Products Inc, que consiste en un palpador con un generador de frecuencia variable y una interfase computarizada. La cabeza de fuerza incluye un elemento primario de calibración que permite la determinación de la fuerza. El generador electrónico suministra excitación eléctrica a la cabeza (que se convierte en una fuerza dinámica) y acepta dos señales de bajo nivel, una del elemento bajo estudio y otra del elemento primario de calibración. La relación entre estas dos señales se procesa y calibra frente a un patrón externo para dar una lectura digital del coeficiente piezoeléctrico de la muestra. La carga de salida de la muestra se recoge sobre la misma área sobre la que se aplica, de manera que la constante piezoeléctrica determinada es d_{33} . Asumiendo que tanto la fuerza como la carga están distribuidas uniformemente en dicha área.

Capítulo 3

***SÍNTESIS DE $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ POR REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO A
PARTIR DE Bi_2O_3 Y TiO_2 .***

3. SÍNTESIS DE $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ POR REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO A PARTIR DE Bi_2O_3 Y TiO_2 .

El objeto de esta memoria es evaluar la influencia que las fases secundarias poseen en los mecanismos de densificación del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, así como en las propiedades de los materiales cerámicos resultantes. Para abordar dicho objetivo, en primer lugar se procede a un estudio de la síntesis del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ por reacción en estado sólido a partir de Bi_2O_3 y TiO_2 . En donde se aborda la caracterización de las fases transitorias presentes en la reacción.

3.1 Selección de la temperatura de síntesis

Para poder determinar las temperaturas idóneas de síntesis por reacción en estado sólido de $2\text{Bi}_2\text{O}_3$ y 3TiO_2 y así realizar el estudio propuesto se ha empleado la ruta del procesamiento cerámico convencional a partir de mezclas homogéneas de los óxidos. Se realizaron estudios preliminares de la correspondiente mezcla estequiométrica mediante técnicas de análisis térmico diferencial, difracción de rayos X, dilatometría y espectroscopía Raman.

En la **figura 3.1** se representan los datos de ATD-TG para la mezcla homogénea de Bi_2O_3 y TiO_2 . Se observa la existencia de 6 picos exotérmicos a $\sim 240, 335, 470, 590, 670$ y 750°C . Tomando como base la temperatura de 600°C se observan dos zonas. En la zona por debajo de 600°C se producen diferentes reacciones exotérmicas asociadas con pérdidas de peso atribuidas a la eliminación del dispersante. La pérdida de peso hasta 600°C es de $\sim 0.6\%$, que se corresponde con el porcentaje añadido de dispersante T5003 durante el proceso molienda. Los picos exotérmicos del aglomerante se encuentran desplazados a mayor temperatura en comparación con los del dispersante puro debido a los procesos de absorción de este sobre el polvo cerámico que producen una mayor estabilidad térmica de los enlaces químicos del dispersante⁷⁶. Para temperaturas mayores a 600°C se observan 2 picos exotérmicos que no poseen pérdida

de peso asociada. El desprendimiento de calor generado se puede relacionar en principio con la formación de fases en el sistema Bi_2O_3 - TiO_2 .

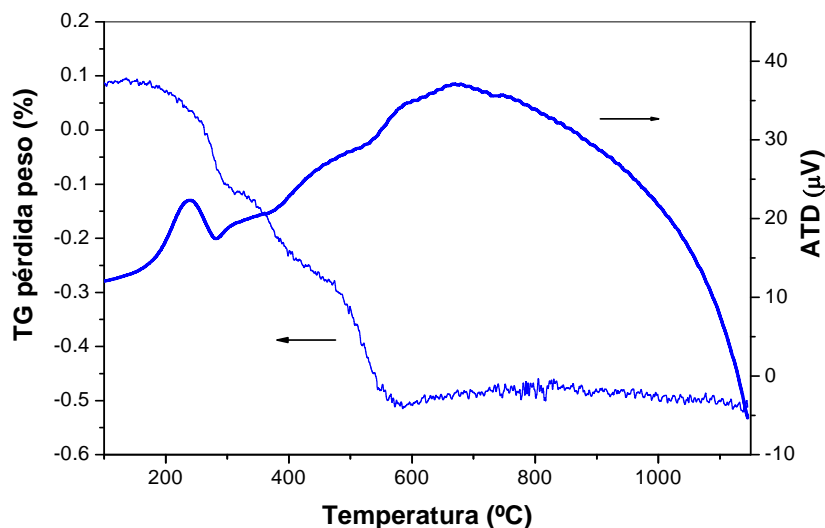


Figura 3. 1. ATD-TG de la mezcla homogénea de Bi_2O_3 y TiO_2 para formar $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Para estudiar el mecanismo de formación de fases del sistema se realizaron ensayos de calcinación de la mezcla homogénea de $2\text{Bi}_2\text{O}_3$ y 3TiO_2 . En la **figura 3.2** se observan los patrones de difracción de las muestras calcinadas a las temperaturas de 350, 400, 500, 550 y 600°C durante un tiempo de 12 minutos. Se incluye como referencia el patrón de difracción que corresponde a la mezcla estequiométrica a temperatura ambiente. Al aumentar la temperatura de sinterización hasta 500°C las proporciones de Bi_2O_3 y TiO_2 disminuyen y así la fase secundaria silenita ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) comienza a formarse. A 550°C se observa la presencia de la fase silenita de forma mayoritaria, así como la aparición de trazas del compuesto de BIT. A 600°C se aprecian aún trazas de los óxidos de partida y la fase de BIT aumenta notablemente pero la fase mayoritaria presente es todavía la fase silenita. Comparando estos resultados con los obtenidos en ATD-TG, se puede establecer que la formación del BIT se inicia a temperaturas $>500^\circ\text{C}$, pero debido al solapamiento de los picos del dispersante puro no queda esclarecida dicha formación. El ensanchamiento que presentan los picos exotérmicos de ATD y la pérdida de peso restante indican que aún se produce la eliminación por la combustión del dispersante.

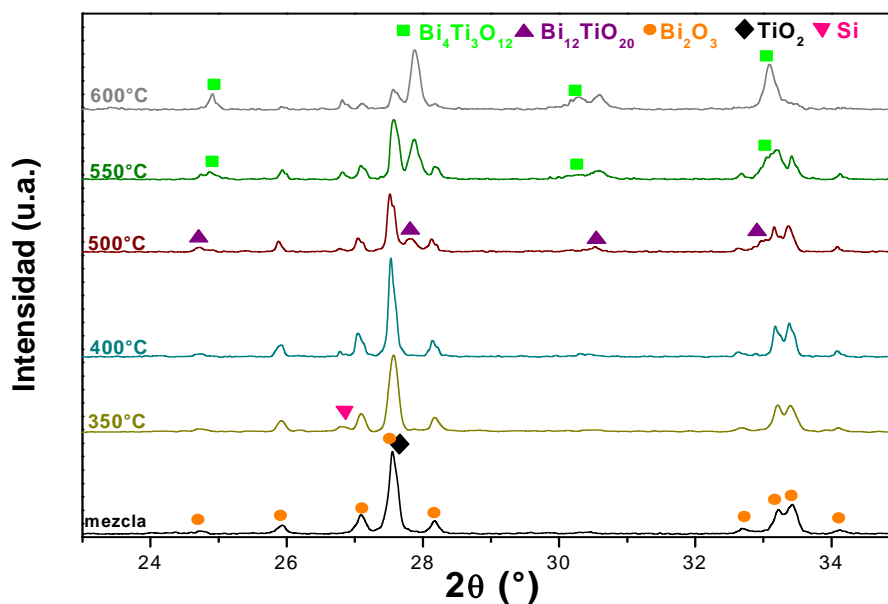


Figura 3. 2. DRX a diferentes temperaturas de calcinación (durante 12 minutos) de la mezcla homogénea de $2\text{Bi}_2\text{O}_3$ y 3TiO_2 . El Si se introdujo como elemento de calibración.

Para estudiar el comportamiento térmico de la mezcla de Bi_2O_3 y TiO_2 , para formar $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ se realizó un estudio de sinterización no isoterma mediante dilatometría hasta 1100°C , **figura 3.3**. Se observa una ligera expansión de 0.03% a $\sim 740^\circ\text{C}$, que parece estar correlacionada con el proceso exotérmico detectado en ATD-TG y podría corresponder a la formación del compuesto BIT, sin embargo se necesitan de más datos para confirmar dicho mecanismo. Tras la expansión a 740°C , se produce un fenómeno de densificación con un máximo local en la velocidad de densificación a 830°C y un cambio de pendiente a $\sim 950^\circ\text{C}$. Estos procesos de densificación son transitorios y podrían estar asociados a la formación de una fase líquida como: a) la fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ que funde $\sim 825^\circ\text{C}$ ⁷⁷, b) la fase de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ que funde a 875°C ⁷⁸ o c) al líquido eutéctico entre $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ y el Bi_2O_3 a 795°C ⁷⁸. La densificación del material se produce a temperaturas superiores a 800°C correspondiendo con lo observado en la respuesta del ATD-TG.

Con el objeto de analizar los procesos que ocurren en dicho rango de temperaturas se procedió a sintetizar dos polvos de BIT mediante calcinación de la mezcla estequiométrica a las temperaturas de 600°C y 800°C durante 2 horas. En adelante estas composiciones se denominaran 6BIT y 8BIT. El porcentaje total de pérdidas por

calcinación para los polvos 6BIT fue de 0.5% en peso y para los polvos de 8BIT fue de 0.7% en peso. Dado que el principal origen de las pérdidas es la eliminación de orgánicos, estos valores reflejan que no ha existiendo una volatilización apreciable de óxido de bismuto, en concordancia con estudios previos de otros autores^{2,79,80}.

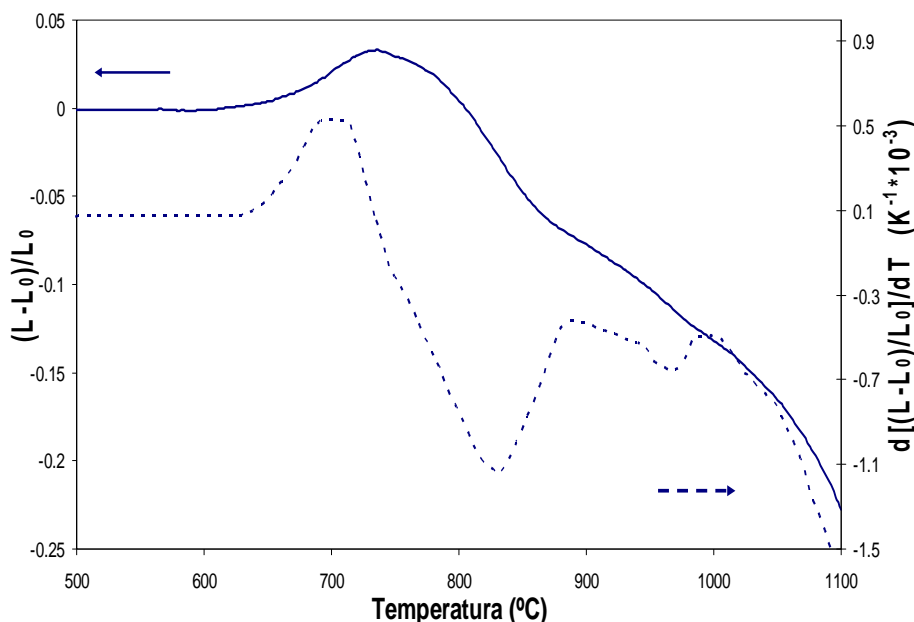


Figura 3. 3. Dilatometría de la mezcla Bi_2O_3 y TiO_2 con estequiometría de BIT sin calcinar.

3.2 Estudio del comportamiento térmico de muestras calcinadas.

La distribución de tamaños de partícula de los polvos calcinados una vez molturados, **figura 3.4**, presenta en ambos casos una curva de distribución de tamaños de partícula de tipo bimodal con una mayor proporción de partículas con tamaños comprendidos entre 0.8 y 4.8 μm y una menor proporción de partículas con tamaños < 0.8 μm . El 100% de las partículas es inferior a 4.8 μm . El tamaño promedio en los polvos 6BIT es de 0.97 μm y en los 8BIT es de 1.28 μm , correspondiendo con un aumento de la porción de las partículas de mayor tamaño.

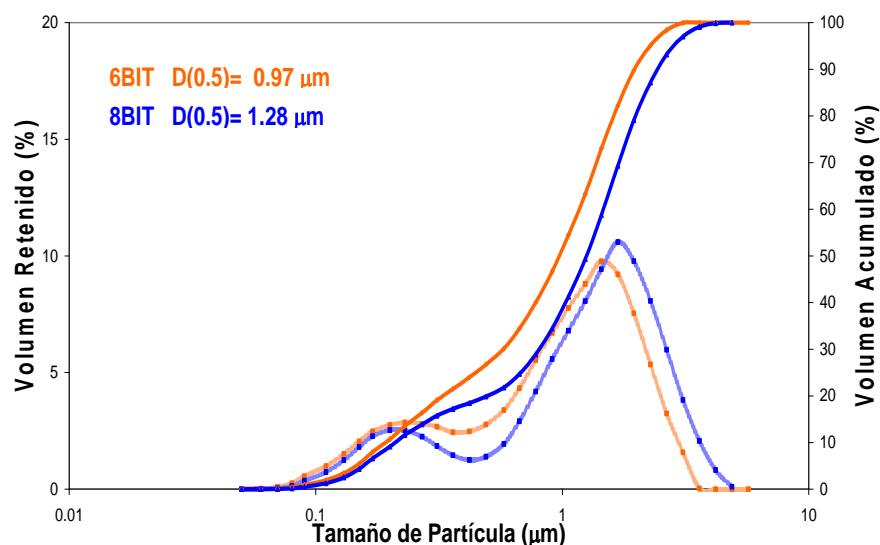


Figura 3. 4. Distribución del tamaño de partícula de los polvos 6BIT y 8BIT.

En la **figura 3.5** se observan las micrografías de los polvos 6BIT y 8BIT. La morfología que presentan los granos en ambas muestras es de tipo pseudo-esférica con tendencia a formar placas. En los polvos 6BIT se observa una mayor proporción de partículas aglomeradas con una menor definición del contorno de las mismas. En los polvos 8BIT junto con un ligero aumento en el tamaño de partícula, identificado previamente, se observa una mayor presencia de partículas con morfología de tipo placa.

En la **figura 3.6** se muestran las micrografías de los polvos 6BIT y 8BIT por Microscopía Electrónica de Transmisión, MET. Se observa en los polvos 6BIT la presencia de una fase amorfa difusa en el contorno de las partículas, con un tamaño de partícula de $\sim 150\text{nm}$. Este tamaño de partícula tan pequeño para una reacción en estado sólido se atribuye claramente a la baja temperatura de síntesis empleada; sin embargo y dado que dicho tamaño es inferior a los correspondientes a las partículas de Bi_2O_3 y TiO_2 de partida, se requerirían procesos de difusión que generan tensiones en la estructura para que en la posterior molturación se produzcan partículas de menor tamaño que los correspondientes a los precursores. En reacciones de descomposición de carbonatos se ha encontrado que los subproductos son de tamaño netamente inferior a los precursores^{81,82}. Este efecto se ha observado también en circonato titanato de plomo, PZT, sintetizado a partir de ZrTiO_4 y PbO ⁸³. De esta forma se pueden preparar polvos altamente reactivos por reacción de los materiales componentes cerca de la temperatura

de expansión volumétrica máxima. En estos procesos los cambios de volumen producen estructuras tensionadas que dan lugar a partículas ultrafinas durante el posterior proceso de molienda, originando la disminución del tamaño de partícula, este proceso se denomina síntesis en estado sólido reactivo⁸⁴. En los polvos 8BIT se observa la presencia en menor cantidad de la fase amorfa alrededor de las partículas, presentando estas un mayor tamaño promedio de partícula $\sim 500\text{nm}$, **figura 3.6b**. También se observa la presencia localizada de aglomerados formados por partículas pequeñas $\sim 10\text{nm}$. En ambas muestras se evidencia en ciertas zonas la presencia de defectos estructurales⁸⁵, los cuales están señalados con flechas en la **figura 3.6**.

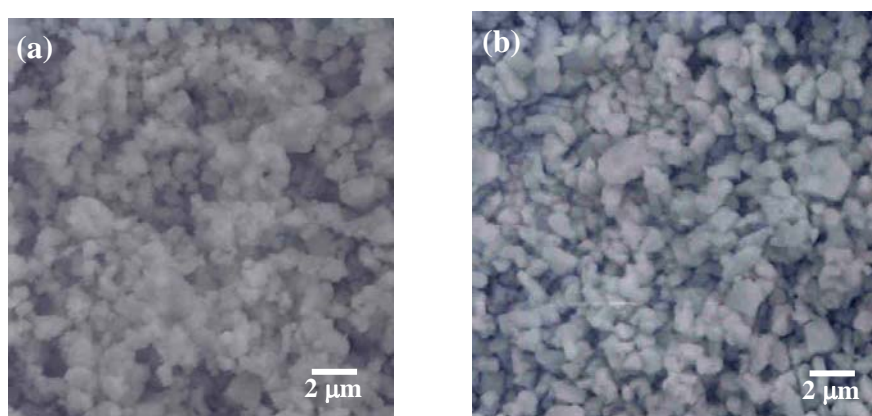


Figura 3. 5. Micrográficas MEB de los polvos calcinados: (a) 6BIT y (b) 8BIT.

Los patrones de difracción de Rayos X de los polvos calcinados se muestran en la **figura 3.7**. En 6BIT se observa la presencia de dos fases cristalinas: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BIT y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, silenita. Para los polvos 8BIT la única fase cristalina es la fase de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. No se detectaron trazas de los óxidos de partida Bi_2O_3 ó TiO_2 , en ninguno de los dos polvos calcinados.

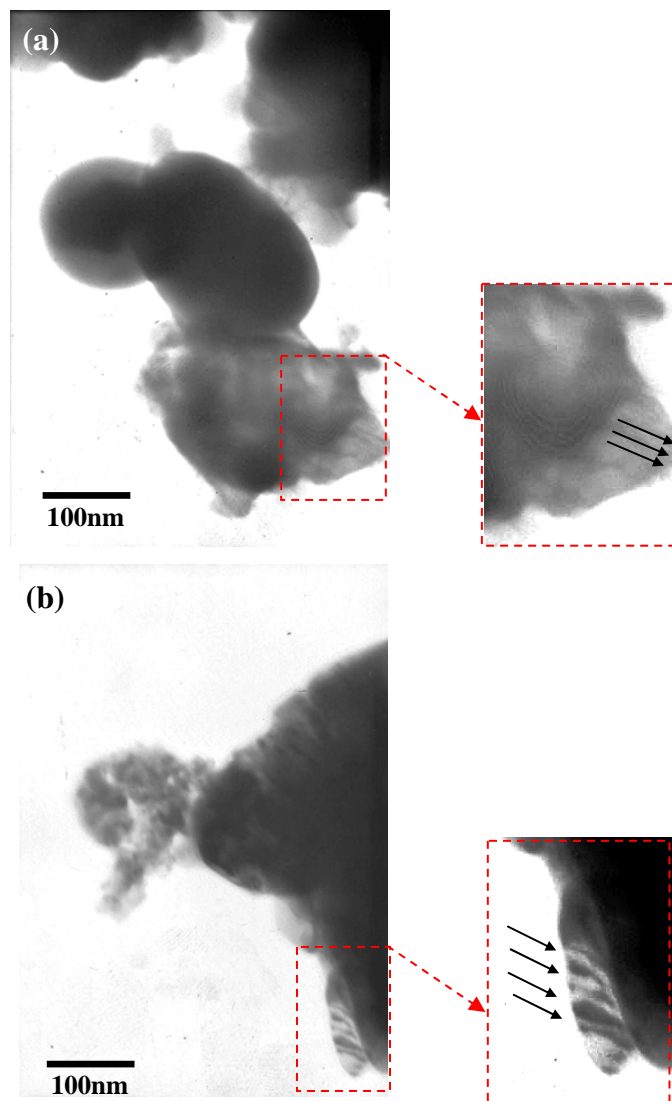


Figura 3. 6. Micrográficas MET de los polvos calcinados: (a) 6BIT y (b) 8BIT.

La presencia de la fase Silenita en los polvos 6BIT indica que la reacción no es completa y por tanto se trataría de una fase intermedia, ya que una mayor temperatura completa la reacción de formación de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Los parámetros de red de la fase BIT con simetría ortorrómbica y grupo espacial B2cd⁸⁶ en la muestra 6BIT son $a= 0.5445$ nm $b=0.5419$ nm y $c= 3.2775$ nm (± 0.0005) con un parámetro de regresión de 0.998. Para 8BIT los parámetros de red son $a= 0.5448$ nm $b=0.5409$ nm y $c= 3.2812$ nm (± 0.0005) con un parámetro de regresión de 0.999. Se observa para 8BIT un ligero aumento en los valores de los parámetros de red a y c atribuido a la mayor cristalización del compuesto de BIT. En ambos casos los parámetros son ligeramente menores que los establecidos en las tablas cristalográficas⁸⁷ del compuesto de BIT ($a=0.5449$ nm, $b=0.541$ nm y $c=3.2815$ nm), aspecto que indicaría que la estructura cristalográfica no

está formada completamente y se correspondería con la presencia de defectos estructurales.

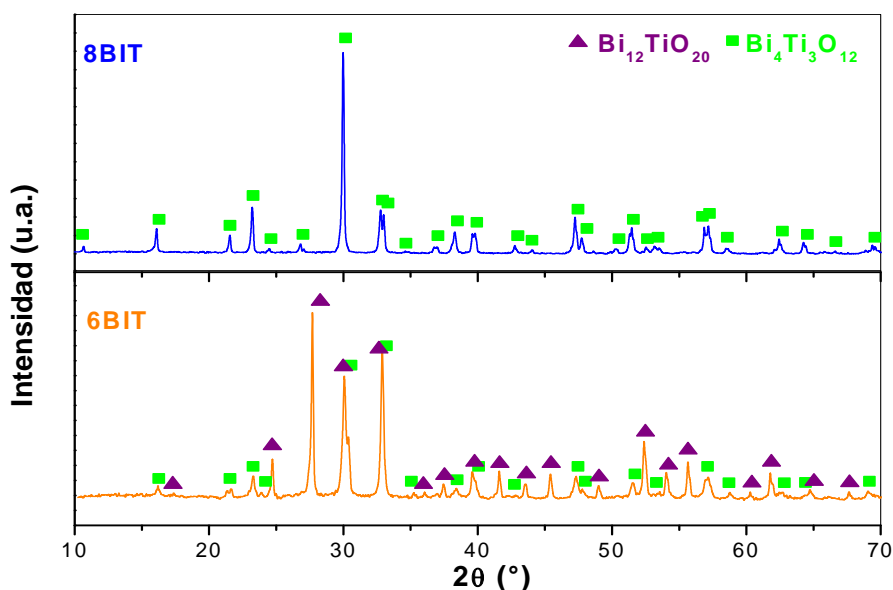


Figura 3. 7. DRX de los polvos calcinado 6BIT, 8BIT y ficha cristalográfica de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ⁸⁷ y Silenita⁸⁸.

En la **figura 3.8** se muestra la evolución frente a la temperatura de compactos en verde de ambos polvos de síntesis por medio de dilatometría. En la muestra 6BIT se observa una ligera expansión a $\sim 740^\circ\text{C}$ coincidiendo con la expansión encontrada previamente para las mezclas homogénea de $2\text{Bi}_2\text{O}_3$ y 3TiO_2 , **figura 3.3**. A partir de los 800°C los compactos contraen iniciándose la contracción para la muestra 8BIT a menor temperatura. La expansión de 6BIT se podría relacionar con un proceso de transformación de la silenita en BIT como se mencionó anteriormente. Es obvio que las relaciones estequiométricas no se satisfacen si solo se tiene en cuenta dichas fases cristalinas, por lo que otras fases deben contribuir a esta reacción. La ausencia de restos de materias primas de partida indicaría así mismo que la reacción no es homogénea. Un proceso de dilatación estaría relacionado con una migración de una especie química para aumentar el volumen de otra adyacente o bien con una transformación de fase. La existencia de una reacción exotérmica puede apuntar la existencia de fenómenos de cristalización. Sin embargo, los picos exotérmicos observados se producen en un amplio rango de temperaturas y por tanto los procesos de cristalización no parecen ser el origen de dichos fenómenos. El menor tamaño de partícula justificaría la mayor contracción y

mayor velocidad de contracción de los polvos 6BIT después de la expansión volumétrica. Sin embargo, el aumento de la temperatura a la que se produce el máximo de velocidad de contracción y el retraso en el inicio de la contracción respecto a 8BIT parece estar más relacionado con la existencia de fases intermedias en la síntesis del BIT.

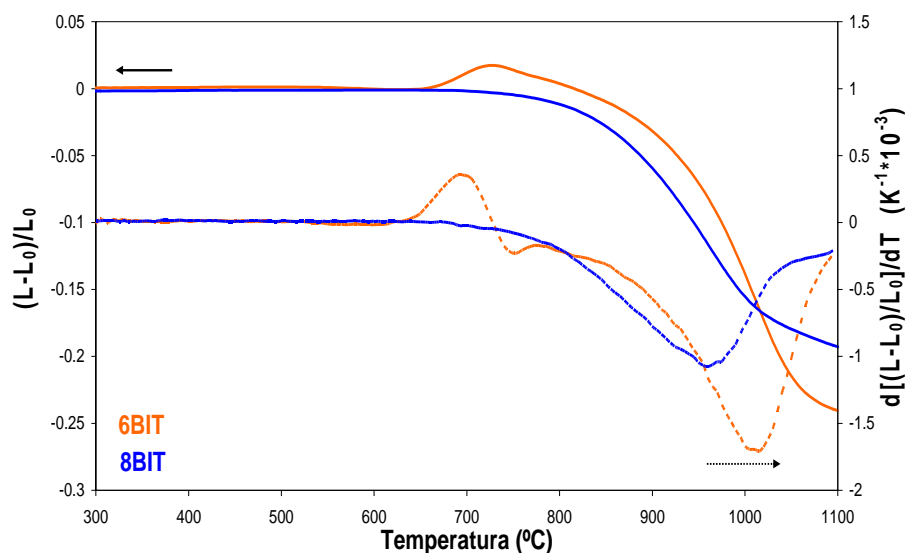


Figura 3. 8. Dilatometrías de los polvos 6BIT y 8BIT.

Comparando estos resultados con los obtenidos en la **figura 3.3** se observa que la muestra 6BIT presenta una expansión muy similar a la encontrada para la mezcla estequiométrica, estando el inicio en el aumento de la velocidad a la misma temperatura, $\sim 700^\circ\text{C}$. Por el contrario en la muestra de 8BIT no es tan pronunciada la disminución en la velocidad de contracción cerca de 750°C , debido a que ya tuvieron lugar dichas transformaciones durante el proceso de calcinación a 800°C 2h. Por tanto, es necesario profundizar en los mecanismos de formación no solo del BIT, sino también en las correspondientes las fases intermedias.

En la **figura 3.9** se observa el comportamiento térmico de ambos polvos mediante ATD-TG. En los polvos 6BIT y 8BIT se observan picos exotérmicos por debajo de 600°C . Estos picos se atribuyen a la eliminación por quemado del dispersante orgánico que se emplea durante la molienda presentando pérdidas de peso inferiores al 0.2% en ambos casos. Resulta interesante constatar que la diferente naturaleza morfológica y

composicional de los polvos 6BIT y 8BIT implica una absorción diferente del dispersante que se evidencia por picos de descomposición a diferentes temperaturas. A temperaturas mayores de 600°C la evolución térmica es desigual en ambas muestras. En los polvos 6BIT se produce un pico exotérmico a 750°C con un hombro a $\sim 680^\circ\text{C}$. Estos picos son similares a los observados previamente en las mezclas de homogéneas de partida, aunque varían notablemente en intensidad. En este rango de temperaturas se presenta la transición⁸⁹ de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ la cual tiene lugar a 740°C . M. Takashige⁹⁰ atribuye este pico a una fase metaestable del BIT la cual se origina a 610°C pero no establece su naturaleza. Para los polvos 8BIT se observa un pico endotérmico bien definido a 673°C . Este pico endotérmico podría relacionarse con la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica que tiene lugar a dicha temperatura en el BIT ($T_c \sim 675^\circ\text{C}$) ya que presenta un cambio de la fase ortorrómbica a la fase tetragonal^{89,91}.

Los resultados obtenidos en la caracterización de los polvos evidencian la presencia de la fase silenita durante la síntesis del BIT, dando pie a un estudio más profundo de dicha fase. Si bien existe cierta información sobre dicha fase en forma de monocristal^{91,92,93,94} y está reportada su identificación como fase secundaria^{59,95,96,97}, no existe hasta la fecha información detallada de la influencia de dicha fase en la reacción de formación del BIT y en las propiedades del titanato de bismuto.

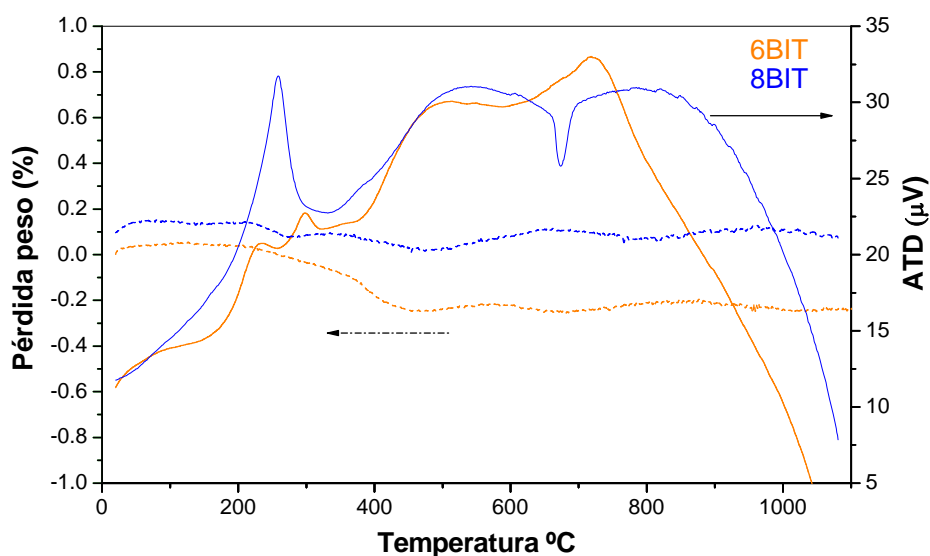


Figura 3. 9. ATD-TG de los polvos calcinados 6BIT y 8BIT.

En la **figura 3.10** se observa el patrón de difracción de la muestra 6BIT tratada térmicamente a 750°C durante 12 minutos, en el que se presenta una única fase cristalina correspondiente a BIT. Este ensayo confirma que a esta temperatura de tratamiento se ha completado la reacción de formación de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. No obstante, se observa mediante MEB la presencia de fase secundaria con morfología de fase amorfa en la muestra tratada térmicamente, **figura 3.11**. Es por ello necesario analizar la naturaleza de dicha fase.

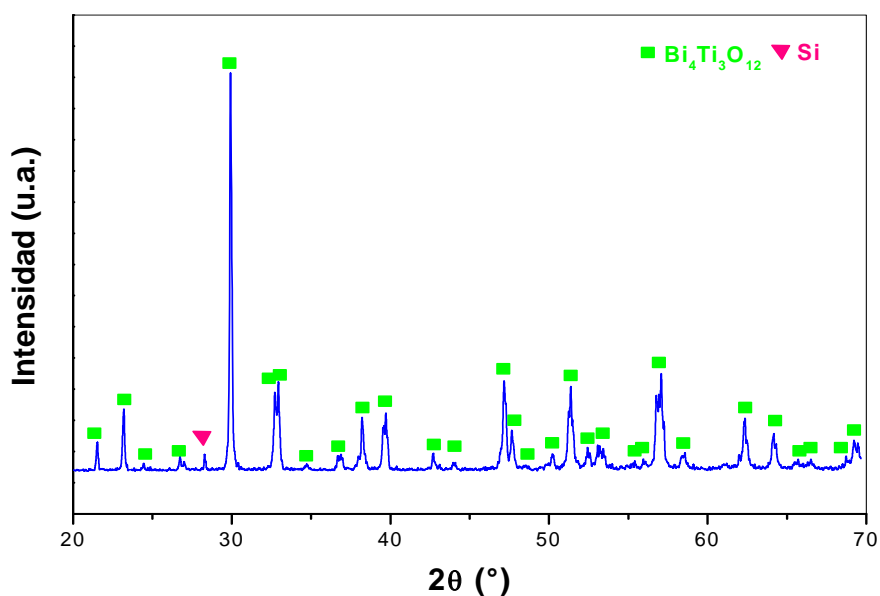


Figura 3. 10. Patrón de DRX de los polvos calcinados 6BIT tratados térmicamente a 750°C 12 min.

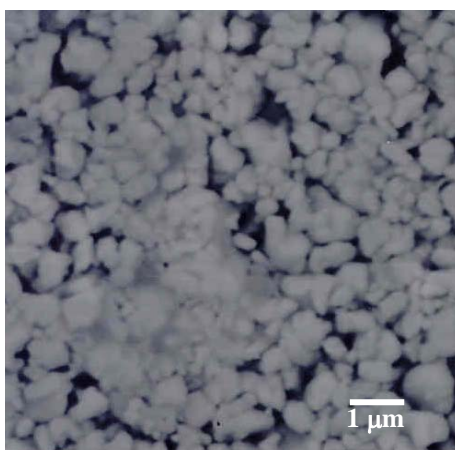


Figura 3. 11. Micrografías MEB de los polvos 6BIT tratados térmicamente a 750°C 12min.

3.3 Estudio de los Mecanismos de reacción mediante pares de difusión.

Para un análisis más detallado se formaron pares de difusión de TiO_2 - Bi_2O_3 que se trataron térmicamente a diferentes temperaturas, **figura 3.12**.

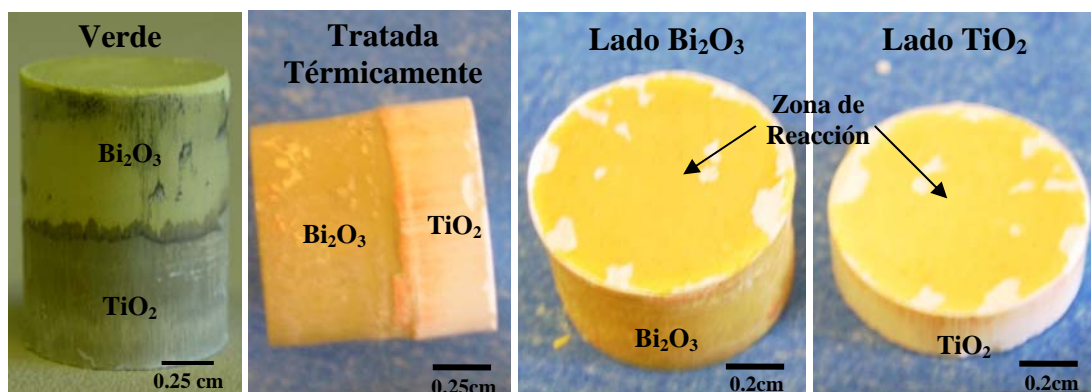


Figura 3. 12. Ejemplo de las muestras empleadas para estudio de los pares de difusión de Bi_2O_3 - TiO_2 .

Estos pares de difusión se producen mediante prensado uniaxial introduciendo por separado cada óxido. El primer óxido se introdujo y se prensó a una presión de 80 MPa, se añadió el segundo óxido y el conjunto se prensó a una presión de 200 MPa. Obteniendo así los pares de difusión que se muestran en verde. Después del tratamiento térmico y debido a las diferencias en el coeficiente lineal de contracción de cada óxido, ambas partes se separen fácilmente con un ligero golpe por la parte que se denominó zona de reacción, en la cual se realizó la caracterización. Se puede observar que las piezas resultantes se conservaron intactas tras el proceso descrito, **figura 3.12**.

En la **figura 3.13** se observan los patrones de difracción de Rayos X de las interfases de los pares de difusión y en la **figura 3.14** se muestra una gráfica cualitativa del porcentaje relativo de proporción de fases cristalinas. Ambas figuras se corresponden con la zona de reacción en el lado del Bi_2O_3 .

A las temperaturas de 600, 640, y 720°C se observa la presencia de los óxidos de partida, Bi_2O_3 y TiO_2 , silicio (añadido como polvo de referencia, excepto a la temperatura de 750° C), la fase silenita y BIT. A 750° C ya solo se presentan las fases del titanato de bismuto y de la silenita, no existiendo restos de los óxidos de partida. Los óxidos de partida que se presentan pueden ser atribuidos a la existencia en masa de los mismos. Al tratarse de una interfase de difusión es difícil garantizar que no se produzca arranque de material de partida. Sin embargo la existencia de una zona clara de reacción indica la difusión de especies.

La **figura 3.14** muestra de forma cualitativa la evolución de la proporción de fases. A 25°C se representa como referencia la composición estequiométrica de partida para la formulación de la fase de BIT. Para un tratamiento térmico a 600°C el Bi_2O_3 y el TiO_2 reaccionan en parte, dando como resultado la formación en mayor proporción de la fase silenita y en menor proporción la fase de titanato de bismuto. Al aumentar la temperatura del tratamiento térmico a 640°C, aumenta la proporción de la fase del BIT y disminuye la cantidad de fase silenita. Este mismo comportamiento se observa para los tratamientos térmicos de 720°C y 750°C. En general se observa que al aumentar la temperatura reacciona el Bi_2O_3 y el TiO_2 , dando primero lugar la formación de la fase Silenita y después a la formación del compuesto de BIT.

En la **figura 3.15** se observan los patrones de difracción y en la **figura 3.16** el porcentaje relativo de proporción de fases del par de difusión Bi_2O_3 - TiO_2 correspondientes al lado del TiO_2 . En el patrón de difracción del tratamiento térmico a 640°C se puede ver la formación de la fase de silenita como fase mayoritaria, la fase de referencia añadida de Si, TiO_2 y una cantidad pequeña de Bi_2O_3 . Para el tratamiento térmico a 750°C las fases presentes son las fases BIT y silenita, al igual que los óxidos de partida Bi_2O_3 y el TiO_2 , así como el Si. A mayor temperatura se observa la reacción de estos óxidos formando la fase silenita y BIT. Tanto la fase de Bi_2O_3 como la del BIT están en menor proporción debido a que son las interfases correspondientes al lado del TiO_2 . En general se observa que inicialmente la presencia de fase silenita es mayor que la de BIT, siendo mayoritaria la fase silenita en la zona correspondiente al TiO_2 .

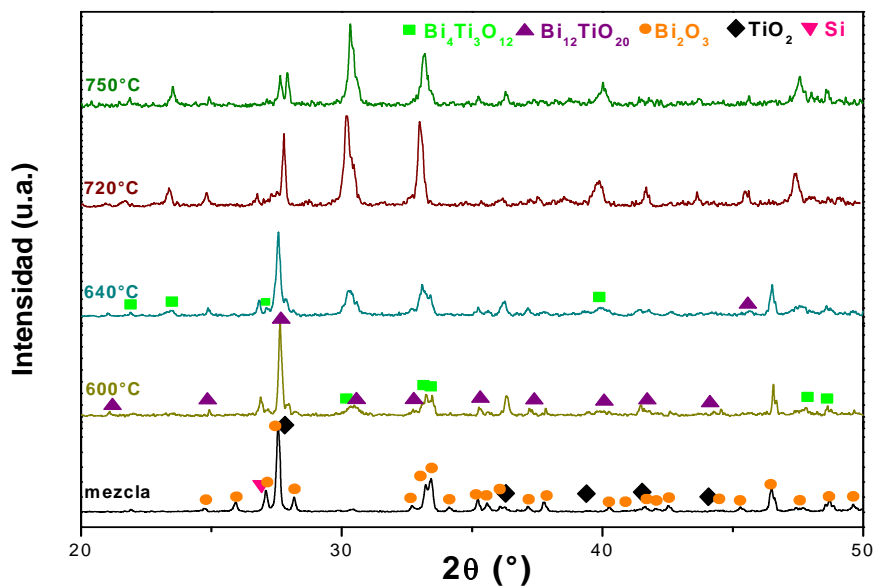


Figura 3. 13. DRX a diferentes temperaturas del par de difusión Bi_2O_3 - TiO_2 correspondientes al lado del Bi_2O_3 .

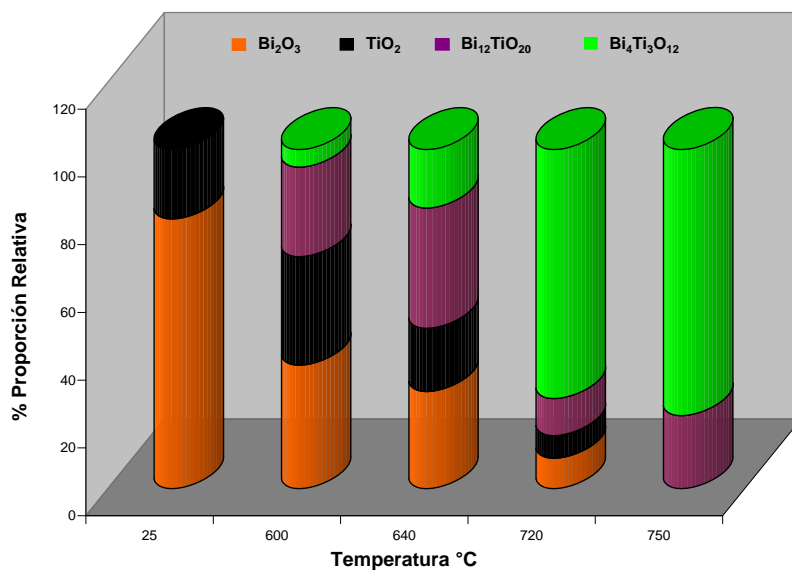


Figura 3. 14. Cinética de reacción del par de difusión Bi_2O_3 - TiO_2 correspondiente al lado del Bi_2O_3 .

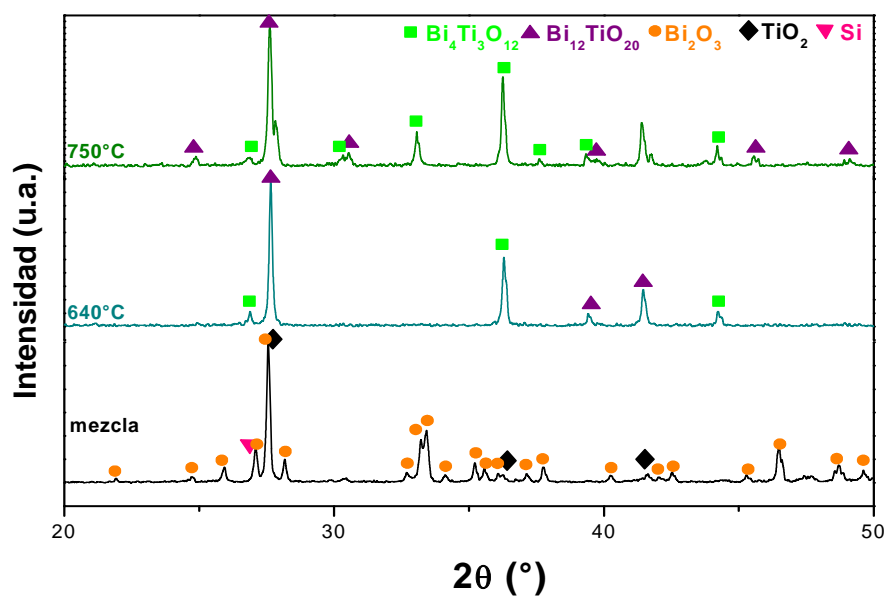


Figura 3. 15. DRX del par de difusión $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ correspondientes a la capa del TiO_2 .

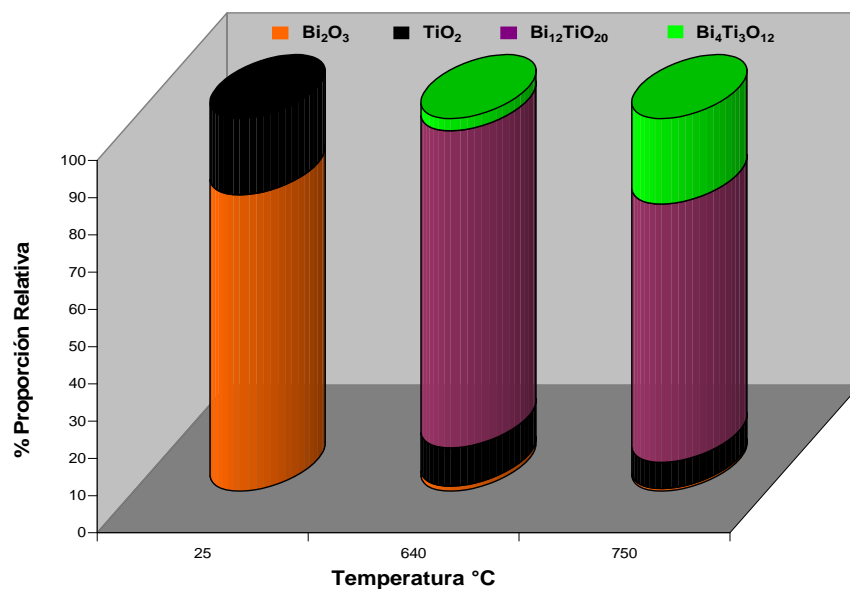


Figura 3. 16. Cinética de reacción del par de difusión $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ correspondiente al lado del TiO_2 .

Con estos resultados se puede apuntar un posible mecanismo de formación de la fase secundaria y del compuesto BIT de forma similar al mecanismo de formación de otros materiales como el BaTiO_3 ⁹⁸, a partir de BaCO_3 y TiO_2 ; y el titanato zirconato de plomo a partir del ZrTiO_4 y PbO ^{84,99,100,101}. En el presente estudio el método para sintetizar BIT fue reacción en estado sólido^{84,100} en una sola etapa, por lo tanto, por analogía las partículas de Bi_2O_3 difundirán hacia las partículas de TiO_2 , formando la fase secundaria Silenita mediante la reacción:



En esta reacción la ausencia de trazas de TiO_2 en las mezclas homogéneas de materias primas que correspondería a la fase cristalina sin reaccionar, se podría atribuir a su posible localización como núcleo en las partículas reaccionando tal y como se esquematiza en la **figura 3.17**. La reducción del tamaño de coherencia cristalina de la fase TiO_2 justificaría que no se detecte por DRX. Una posible difusión de cationes de Bi^{3+} en la estructura de rutilo podría así mismo favorecer la pérdida de cristalinidad de dicho compuesto. En ambos casos este proceso parece estar relacionado con la fuerte reducción del tamaño de partícula observada para 6BIT. La mayor disponibilidad de Bi_2O_3 debida a su mayor reactividad, favorece notablemente la formación de la silenita^{102,103}. A partir de esta fase se formaría BIT de acuerdo con la reacción:



Tratándose de una reacción que llevaría asociada un aumento dimensional al difundir los cationes Bi^{3+} en la red cristalina del TiO_2 . La existencia de dicha expansión se ha confirmado tanto en mezcla de Bi_2O_3 y TiO_2 como en 6BIT, siendo característica de la temperatura de $\sim 740^\circ\text{C}$. Shulman y col¹⁰⁴ mencionan que el titanato de bismuto se obtiene a través de la reacción directa:



Si bien esta reacción no se puede descartar, la presencia mayoritaria de silenita encontrada en este trabajo indica que la mayor parte de la reacción de síntesis del BIT a partir de óxidos de bismuto y titanio transcurriría a través de una fase intermedia.

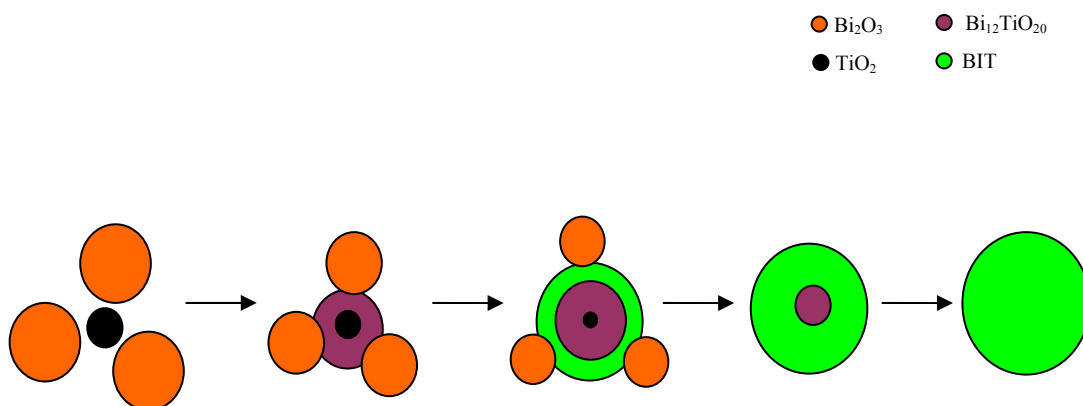


Figura 3. 17. Representación esquemática de la reacción de formación del compuesto de BIT.

Para comprobar el mecanismo de formación del BIT se sinterizaron pastillas de TiO_2 a 1100°C durante 2 horas y una vez pulidas se recubrieron con una capa de Silenita previamente sintetizada (Ver **Anexo 1**). La capa de Silenita se depositó por pintado empleando un vehículo serigráfico de aceite de trementina obteniendo un espesor de 20-30 μm . Posteriormente se realizó un tratamiento térmico de 750°C durante 12min. Obteniendo las pastillas que se muestran en la **figura 3.18**. Al manipular dichas pastillas la capa pintada tiende a despegarse de las pastillas de TiO_2 , haciendo posible la caracterización de la interfase o zona de reacción. En la **figura 3.19** se observa el patrón de difracción correspondiente a la capa que reacciona del lado de la silenita. Se puede observar la presencia de dos fases: la fase silenita y BIT. Este experimento corrobora que la reacción [3.2] tiene lugar y permite establecer que la fase silenita es estable a temperaturas $>740^\circ\text{C}$, requiriendo la presencia de TiO_2 para completar la reacción.

Un aspecto a resaltar y difícil de evaluar empleando DRX es la presencia de fases amorfas. Tanto la fase secundaria Silenita como la presencia de la fase amorfa modulan la formación del BIT, pero no se conoce como influyen estas fases en las propiedades del compuesto de titanato de bismuto.

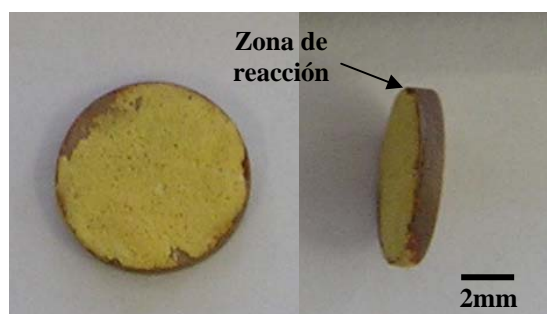


Figura 3. 18. Pastillas sinterizadas de TiO_2 a 1100°C 2h con una capa de Silenita tratadas térmicamente a 750°C 12min.

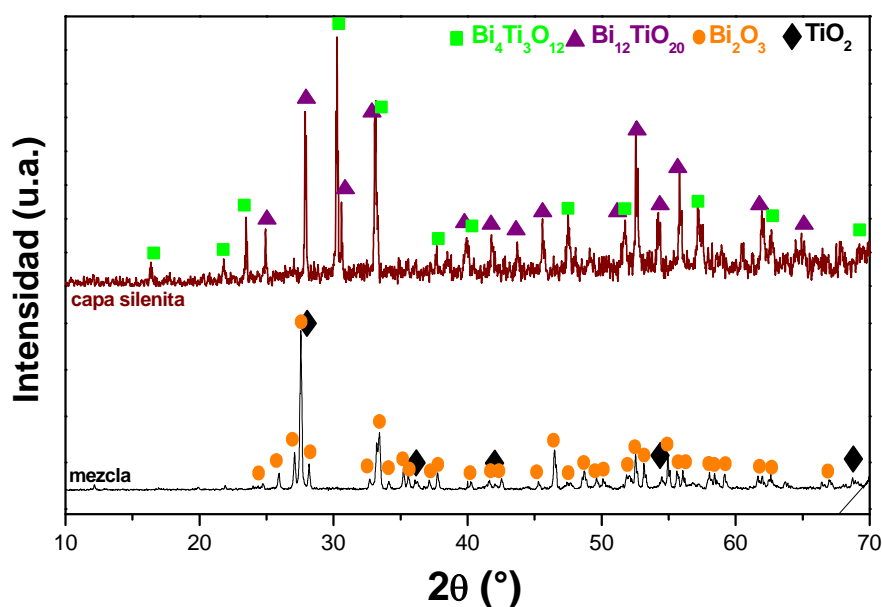


Figura 3. 19. DRX de pastillas sinterizadas de TiO_2 a 1100°C 2h con una capa de Silenita, tratadas térmicamente a 750°C 12min.

3.4 Estudio de los Mecanismos de reacción en estado sólido a partir de Bi_2O_3 y TiO_2 del compuesto de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ mediante espectroscopía Raman.

Debido a las limitaciones de las técnicas experimentales en la resolución de las estructuras amorfas, se optó por estudiar el mecanismo de formación del titanato de bismuto mediante espectroscopía Raman. En la **figura 3.20** se presentan los espectros

de Raman a temperatura ambiente correspondientes a las materias primas y a la mezcla precursora de BIT, analizando la zona de $100\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$.

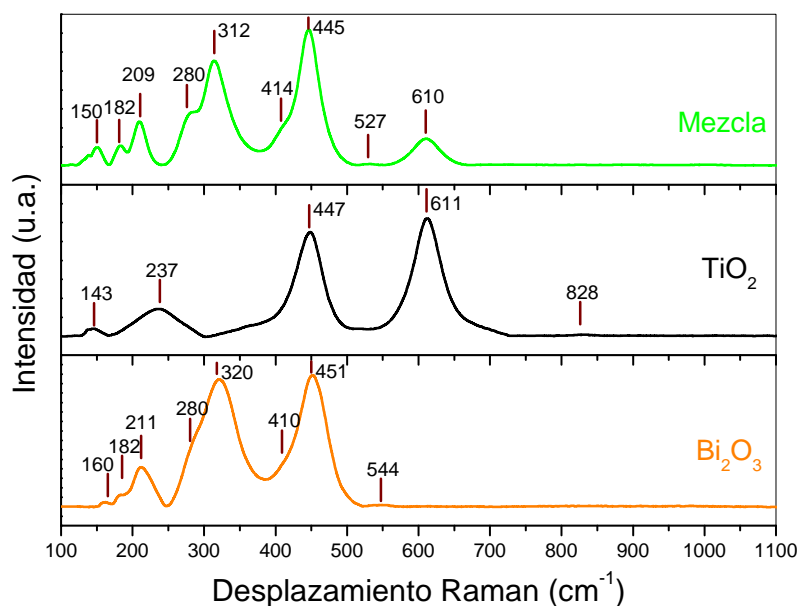


Figura 3. 20. Espectros Raman a temperatura ambiente de las materias primas y de la mezcla de BIT.

En los espectros Raman de Bi_2O_3 se observan los siguientes picos con números de onda $160, 182, 211, 280, 320, 410, 451$ y 544 cm^{-1} . Estos modos Raman pertenecen a la fase polimórfica $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ que posee un octaedro de BiO_6 con todos los enlaces equivalentes de 2.40 \AA^{22} . La identificación del polimorfismo α concuerda con la identificación realizada por DRX. El espectro de Raman del $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ presenta solo 8 modos Raman de los $15A_g$ y $15B_g$ modos Raman esperados que contiene la celda unidad del $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 28,105,106 . En el espectro se observa un ensanchamiento de todos los picos debido a la superposición de los espectros polarizables 107,108 , reflejando así un solapamiento de los modos A_g y B_g como bandas simples. Estos modos, debido a la cercanía en sus números de onda se agrupan formando bandas, por lo que no es posible la identificación de todos los modos Raman esperados. Para el análisis del espectro se establecen dos zonas: modos externos y modos internos. Los modos externos se presentan a números de onda $<200\text{ cm}^{-1}$ y se deben a la interacción entre los iones en los cristales iónico-covalentes, estos incluyen vibraciones traslacionales y vibracionales 27,29 , siendo los modos externos muy sensibles a los fenómenos de polarización 30 . Los modos internos se presentan a números de onda $>200\text{ cm}^{-1}$ y se corresponden con los enlaces oxígeno-metal dentro de

la celda unidad de un cristal. En el espectro destacan los modos 320 y 451 cm^{-1} ya que presentan mayor intensidad. En la **tabla 3.1** se resumen los tipos de vibración a los que corresponde cada número de onda.

Tabla 3. 1. Tipos de vibración para $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Clasificación de los picos:
++ intenso, + medio, ~ débil.

Nº. Onda (cm^{-1})		Tipo de vibración	Nº. Onda Ref. (cm^{-1})	Ref.
160	+	Modo B_g , vibraciones átomos de O^{2-}	150-155	22,27-28
182	+	Modo A_g o B_g , desplazamientos de ambos átomos Bi^{3+} y O^{2-}	183-184	27-28
211	+	Modos A_g y B_g agrupados	210-212	27-28
280	~	Modos A_g y B_g agrupados	280-282	27-28
320	++	Vibraciones principales de deformación del Bi-O-Bi en el octaedro perfecto BiO_6	314-320	22,27-28, 95,107,109
410	~	Modos A_g y B_g agrupados	410-432	27,107
451	++	Modos A_g y B_g agrupados	446-450	27-28,95,
544	+	Modos A_g y B_g agrupados	525-550	27-28

Para el TiO_2 el espectro que se muestra corresponde al polimorfismo correspondiente al rutilo, en concordancia con los resultados de DRX. El rutilo presenta cuatro modos activos de Raman A_{1g} , E_g , B_{1g} y B_{2g} para el grupo $D_{4h}^{23,110}$, tanto en monocristales como en cerámicas^{111,112,113,114,115}. Los números de onda que presenta el espectro son 143, 237, 447, 611 y 828 cm^{-1} . El número de onda 143 cm^{-1} corresponde al modo de vibración B_{1g} del rutilo. El número de onda 237 cm^{-1} se asocia a un fenómeno dinámico de desorden del octaedro de TiO_6 porque los átomos de titanio pueden romper el centro de simetría y participar en los movimientos de vibración¹¹⁴. Los números de onda con mayor intensidad son 447 y 611 cm^{-1} los cuales pertenecen a los modos principales del rutilo, E_g y A_{1g} , respectivamente. El número de onda 828 cm^{-1} correspondiente al modo B_{2g} . En la **tabla 3.2** se presenta la clasificación de los modos de vibración para el TiO_2 .

Tabla 3. 2. Tipos de vibración para TiO_2 rutilo. Clasificación de los picos:
 ++ *intenso*, + *medio*, ~ *débil*.

Nº. Onda (cm^{-1})		Tipo de vibración	Nº. Onda Ref. (cm^{-1})	Ref.
143	+	Modo B_{1g}	142-143	23,110-111,113-115
237	+	Desorden octaedro TiO_6	235-241	23,110-111,113-116
447	++	Modo E_g	442-445	23,110-116
611	++	Modo A_{1g}	600-612	23,110-116
828	+	Modo B_{2g}	825-826	110,115

El espectro de Raman denominado mezcla, corresponde a la mezcla homogénea con composición estequiométrica de los óxidos de partida Bi_2O_3 y TiO_2 . El espectro presenta los siguientes modos Raman con números de onda 138, 150, 182, 209, 280, 312, 414, 445, 527 y 610 cm^{-1} . De los cuales, los picos con número de onda 138, 182, 280 y 414 cm^{-1} son débiles. Al comparar los picos con números de onda de la mezcla de BIT con los de los óxidos de partida se pueden asignar los picos con números de onda: 182, 209, 280, 312 y 527 cm^{-1} al óxido de bismuto; el pico con número de onda 610 cm^{-1} correspondería claramente al óxido de titanio; los picos con números de onda 138, 150, 414 y 445 cm^{-1} corresponderían al solapamiento de modos Raman de ambos óxidos. Se observa que la intensidad del pico del óxido de titanio 610 cm^{-1} disminuye notablemente respecto a la esperada y correspondiente al espectro de TiO_2 ponderado. Los picos que corresponden al solapamiento de modos Raman de ambos óxidos se asignaría principalmente a Bi_2O_3 , por su mayor intensidad. En la **tabla 3.3** se presenta la clasificación del espectro Raman de la mezcla de BIT (**tablas 3.1 y 3.2**).

Tabla 3. 3. Tipos de vibración para la mezcla de BIT. Clasificación de los picos:
++ intenso, + medio, ~ débil.

Nº. Onda (cm^{-1})		Fases	Tipo de vibración
138	~	$\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$	Modo B_g , vibraciones átomos de O^{2-} en Bi_2O_3 y modo B_g en rutilo
150	+	$\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$	Modo B_g , vibraciones átomos de O^{2-} en Bi_2O_3 y modo B_g en rutilo
182	+	Bi_2O_3	Modo A_g o B_g , desplazamientos de ambos átomos Bi^{3+} y O^{2-} en Bi_2O_3
209	+	Bi_2O_3	Modos A_g y B_g agrupados en 210 y 212 cm^{-1} en Bi_2O_3
280	~	Bi_2O_3	Modos A_g y B_g agrupados en 280 y 282 cm^{-1} en Bi_2O_3
312	++	Bi_2O_3	Principales vibraciones de deformación del Bi-O-Bi en el octaedro perfecto BiO_6 en Bi_2O_3
414	~	$\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$	Modos A_g y B_g agrupados en 413 y 432 cm^{-1} en Bi_2O_3 y modo E_g en rutilo
445	++	$\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$	Modos A_g y B_g agrupados en 447 y 447 cm^{-1} en Bi_2O_3 y modo E_g en rutilo
527	+	Bi_2O_3	Modos A_g y B_g agrupados en 525 y 529 cm^{-1} en Bi_2O_3
610	+	TiO_2	Modo A_{1g} en rutilo

Las muestras calcinadas a 250, 350, 500, 550, 600, 650, 675, 700 y 750°C se evaluaron así mismo mediante espectroscopía Raman, **figura 3.21**. De una manera general se puede observar la evolución de los modos Raman, encontrándose dos zonas diferentes: $T < 600^\circ\text{C}$ y $T > 600^\circ\text{C}$. Para las muestras calcinadas a $T < 600^\circ\text{C}$ se observan ligeras variaciones en los espectros, siendo el aspecto más relevante la formación de cuatro nuevos picos con números de onda 261, 536, 718 y 827 cm^{-1} a la temperatura de 500°C. A la temperatura de 550°C se observa la formación de un hombro en el número de onda 851 cm^{-1} . A 600°C se observa la formación de un nuevo pico a 661 cm^{-1} . Para $T > 600^\circ\text{C}$, el espectro cambia radicalmente, siendo muy relevante el aumento de intensidad de los picos con número de onda 262 y 848 cm^{-1} y la disminución de intensidad del pico localizado en el número de onda 535 cm^{-1} . Por otro lado, a la temperatura de calcinación de 650°C se inicia la formación de nuevos picos en los números de onda 137, 227, 354, 562 cm^{-1} .

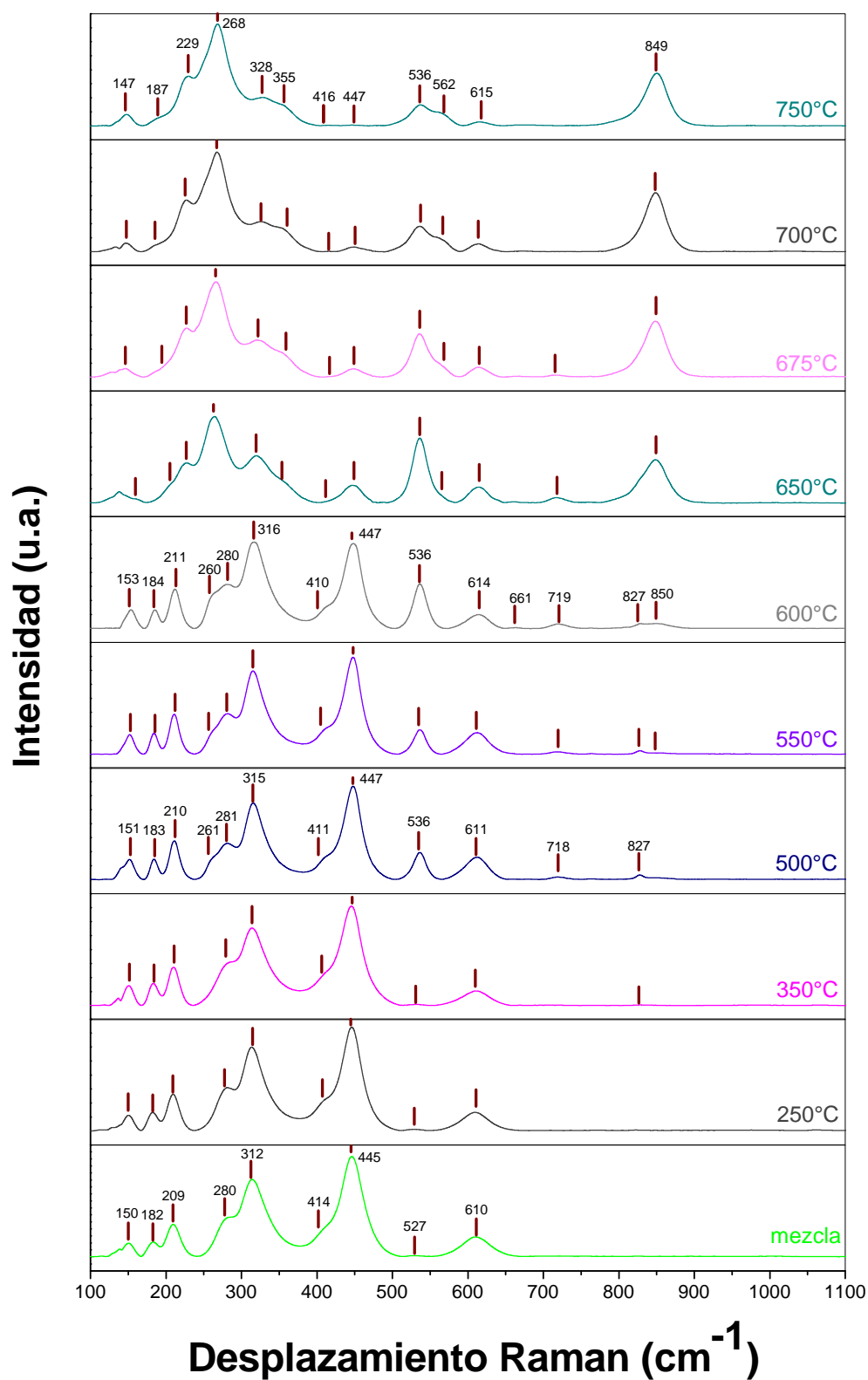


Figura 3. 21. Espectros Raman de la mezcla $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con estequiometría BIT a diferentes temperaturas de calcinación 12min.

Para poder caracterizar los modos que presenta el titanato de bismuto y atendiendo a los resultados obtenidos previamente por DRX en la evolución de la mezcla de BIT, se optó por sintetizar la fase silenita y así obtener su espectro Raman. Hay que tener en cuenta que la fase silenita presenta como fase secundaria la fase de titanato de bismuto, **Anexo**. En la **figura 3.22** se observa el espectro de Raman de la fase silenita sinterizada.

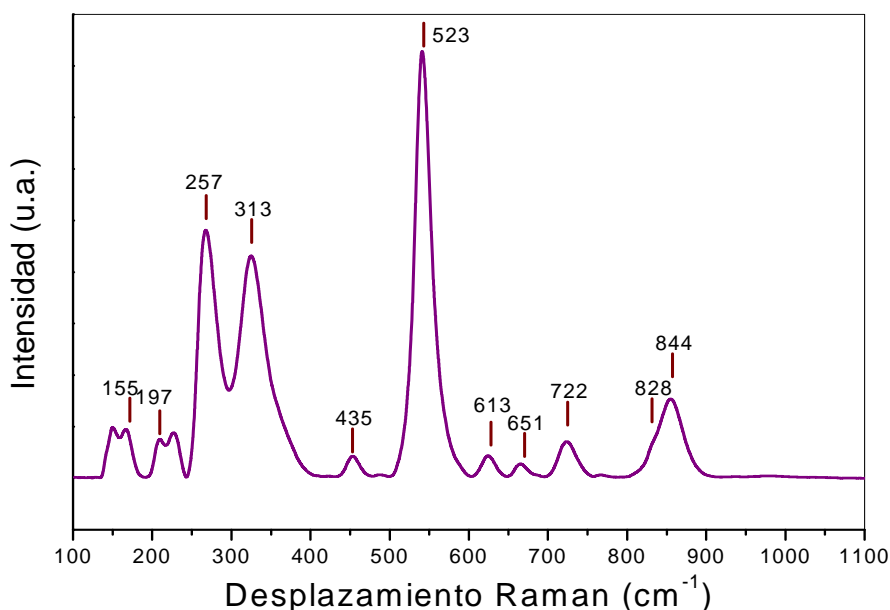


Figura 3. 22. Espectro Raman a temperatura ambiente de la fase silenita.

Para analizar este espectro se emplearon trabajos que identifican la fase silenita por espectroscopía Raman tanto en monocristales^{24,25,117} como en cerámicas^{26,95,107}. En este compuesto la caracterización de las frecuencias de tensión de los enlaces Bi-O para compuestos que contienen redes que interconectan los poliedros BiO_x es compleja²⁷. La estructura de la silenita es cúbica centrada en las caras siendo su grupo espacial $I23^{24}$ y se predicen los siguientes modos Raman $8A + 8E + 24F$. De los cuales solo se observaron 12 en este estudio en los siguientes números de onda: 139, 155, 197, 257, 313, 435, 523, 613, 651, 722, 828 y 844. En la **tabla 3.4** se muestran los números de onda y la clasificación de los tipos de vibración a los que corresponden.

Tabla 3. 4. Tipos de vibración de la silenita sinterizada. Clasificación de los picos:
++ intenso, + medio, ~ débil.

Nº. Onda (cm^{-1})		Tipo de vibración	Nº. Onda Ref. (cm^{-1})	Ref.
139	++	Modo no asignado para la silenita		
155	++	Modo A, vibraciones átomos de O^{2-}	145-155	22,24, 28,117
197	+	Modo F, debido a las vibraciones tensión y deformación	206	26
257	++	Modo A, debido a las vibraciones de tensión y deformación del Bi-O, pico únicamente presente en la silenita	261-262	24-27
313	++	Modo A vibraciones de deformacion del Bi-O-Bi	310-320	24-27
435	+	Modo E vibraciones O-O y débil Bi-O, el O^{2-} se enlaza con el TiO_4	448-452	24-26
523	++	Modo A, corto enlace apical Bi-O, pico principal silenita	527-535	24-26,95
613	+	Modo E , vibración del O^{2-} que enlaza con el TiO_4	620	25-26
651	+	Modo no asignado para la silenita		
722	+	Modo A, vibraciones simétricas de tensión del TiO_4	717-720	25-26
828	+	Modo asimétrico de tensión del TiO_4	827	27
844	+	Modo no asignado para la silenita		

Carrasco y col.⁹⁵ establecen que el pico principal de la silenita se encuentra en el número de onda 535 cm^{-1} . Hardcastle y col.²⁷ establece que el número de onda 251 cm^{-1} pertenece únicamente a la fase silenita y el pico a 827 cm^{-1} es característico del tetraedro Bi^{5+}O_4 en la fase silenita. Los modos Raman que se observan en los números de onda 262 y 320 cm^{-1} son muy sensibles a la geometría del poliedro BiO_n en la estructura de la silenita²⁵. El número de onda 722 cm^{-1} en estudios de titanato de bismuto¹¹⁸ se ha asignado a fases pirocloro tales como $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, mientras que otros autores solamente mencionan que este pico no corresponde con la estructura de BIT³². Con lo cual se concluye que los principales número de onda que caracterizan a la silenita son: 197 , 257 , 313 , 435 , 523 , 613 , 722 y 828 cm^{-1} . Presentando una mayor

intensidad, por orden de intensidad, los números de onda 523, 257 y 313 cm^{-1} . Dicha asignación de los picos en la silenita esta de acuerdo con el trabajo de Zhou y col.²⁶ para muestras de silenita sinterizada a 800°C , quedando sin identificar dentro de esta fase los picos con los números de onda 139, 651 y 844 cm^{-1} , que no pueden asociarse ni con Bi_2O_3 ni TiO_2 . Dichos modos Raman pueden relacionarse con la fase de BIT.

A partir de la identificación de los picos correspondientes a la silenita se puede avanzar en la identificación de los modos de Raman del BIT. Para ello se tiene en cuenta que los modos de vibración del octaedro TiO_6 descrito en el grupo O_h para una simetría ortorrómbica presenta 24 modos activos Raman $6\text{Ag} + 2\text{Big} + 8\text{B2g} + 8\text{B3g}$ ^{119,120} mientras que en el presente estudio se observan sólo 13 modos a la temperatura de calcinación de 750°C . En la literatura existen trabajos sobre BIT como monocristal^{32,121}, película delgada^{33,122,123} y cerámica^{31,118,124,125,126,127,128} en los cuales se identifican los siguientes modos: A_{1g} el cual se presenta en los números de onda 267, 317, 541, 613 y 851 cm^{-1} , modo B_{1g} en 358 cm^{-1} y modo $\text{B}_{2g}+\text{B}_{3g}$ en 227 cm^{-1} . La asignación de los modos para el resto de números de onda no es clara y la mayoría de los números de onda asignados se atribuyen a modos internos del octaedro TiO_6 originados de los enlaces Ti-O ¹²⁰ en las capas con estructura pseudoperovskita, con la excepción del modo de vibración de la onda rígida de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ en el BIT para el número de onda de 62.5 cm^{-1} .¹²¹

De acuerdo a los valores en los números de onda del BIT y a los resultados obtenidos para la fase silenita, se caracterizará el espectro de la **figura 3.21** de la mezcla de BIT. En primer lugar los números de onda presentes tanto en la mezcla como a la temperatura de calcinación de 250°C son similares y se asignan por tanto solo a los óxidos de partida. A la temperatura de 350°C se detecta un pico de baja intensidad en el número de onda 829 cm^{-1} junto con los picos correspondientes a los óxidos de partida. Dicho pico se asocia la formación de la fase silenita ya que se corresponde con el modo asimétrico de los tetraedros de TiO_4 característicos de la silenita. Al incrementar la temperatura de tratamiento a 500°C se siguen observando los óxidos de partida y la formación de nuevos picos con números de onda 259 y 718 cm^{-1} y un desplazamiento a números de onda mayores del pico de 527 cm^{-1} situándose en 536 cm^{-1} . Estos cuatro picos que se forman son los que presentan mayor intensidad en la fase silenita. Estos resultados sugieren que el inicio de la fase silenita comienza a 350°C , siendo la

temperatura inferior a la obtenida en el estudio por DRX (**figura 3.2**). A temperaturas de tratamiento térmico de 550 y 600°C se observa la formación de dos nuevos picos en los números de onda de 851 y 661 cm^{-1} . Estos picos son indicativos de la formación de la fase de BIT y están de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX (**figura 3.2**). El pico a 851 cm^{-1} se corresponde con los modos A_{1g} de vibración simétrica de los octaedros TiO_6 del BIT. A la temperatura de 650°C el espectro presenta varios cambios, la mayoría de los picos de los óxidos de partida se amortiguan o se desplazan a números de onda mayores, excepto los números de onda 182, 414 y 447 cm^{-1} . Cuando los modos de vibración se desplazan a frecuencias mayores se originan dobles picos característicos del BIT. Los cuales se presentan en los números de onda 137, 227, 263, 320, 354, 536, 562, 611, 661 y 848 cm^{-1} . Estos dobletes se deben al aumento de la degeneración del modo E_g^{32} , que en una celda ortorrómbica se transforman a los modos $B_{2g}+B_{3g}$ en los números de onda 534/559 cm^{-1} y en el rango 220-270 cm^{-1} . En un estudio de molienda¹²⁰ se observó que los cambios en las intensidades de los picos se atribuyen a cambios estructurales entre las fases ortorrómbica y tetragonal que permite asociar estos dobletes con cambios estructurales originados en las capas de pseudoperovskita. También está presente a esta temperatura de calcinación la fase silenita.

Para el tratamiento térmico a 675°C el espectro no presenta cambios importantes respecto a la muestra de 650°C. Finalmente a las temperaturas de 700 y 750°C se observan principalmente picos de BIT que concuerda con los resultados obtenidos por DRX (**figura 3.2**). Hay que resaltar que los números de onda 182, 414 y 447 cm^{-1} están en todos los espectros, estos picos se corresponden con óxido de bismuto. Graves y col.³² mencionan que los modos B_{1g} con números de onda 337, 446 y 652 cm^{-1} son inconsistentes tanto para simetrías tetragonales como para fases ortorrómbicas y pueden tener su origen en rotaciones asimétricas de los octaedros, rotaciones que se producen en la estructura tipo Aurivillius⁶. El óxido de titanio como se observa en su espectro presenta dos picos con máxima intensidad, uno situado en 447 y otro en 611 cm^{-1} . El pico de 611 cm^{-1} esta asignado como el modo A_{1g} de las vibraciones de tensión de la cadena O-Ti-O^{32,119}. Por lo cual el titanio que no ha entrado a formar parte de la red podría identificarse por el pico 447 cm^{-1} .

También se debe tener en cuenta que en el número de onda 447 cm^{-1} , el pico de mayor intensidad, se pueden asociar tanto al óxido de titanio como al óxido de bismuto. Dicho esto se puede establecer que los picos con números de onda 182, 414 y 447 cm^{-1} corresponderían con la fase amorfa detectada por MEB-EC y se puede identificar como una fase rica en bismuto. El aumento del área del número de onda 414 cm^{-1} y al mismo tiempo la disminución del área del número de onda 447 cm^{-1} , así como los desplazamientos a mayores números de onda, indica que se produce una disminución en la longitud de los enlaces que señala la formación de dicha fase amorfa rica en bismuto, **figura 3.23**.

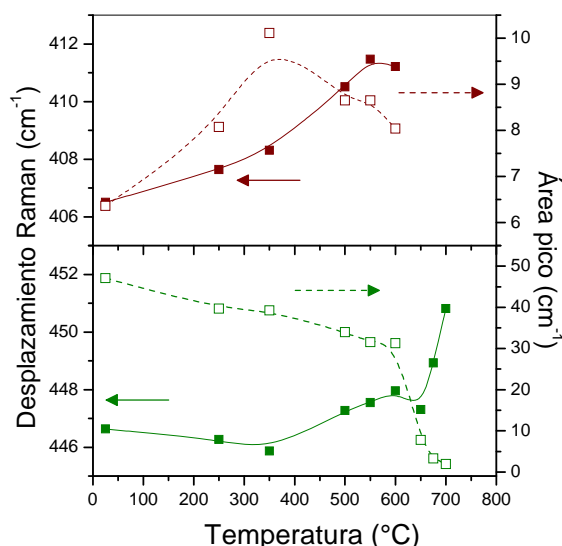


Figura 3. 23. Evolución con la temperatura de tratamiento térmico de los números de onda 414 y 447 cm^{-1} y áreas de la mezcla homogénea $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con estequiometría BIT, en la zona $400\text{-}460\text{ cm}^{-1}$.

Una ampliación de los espectros Raman de la zona $750\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ de la **figura 3.21**, que se corresponde con picos únicos tanto para la fase silenita como para el BIT, permitirá establecer las temperaturas a las que se produce la formación de dichas fases, así como evaluar el comportamiento de los desplazamientos de los números de onda y áreas correspondientes, **figura 3.24-3.25**.

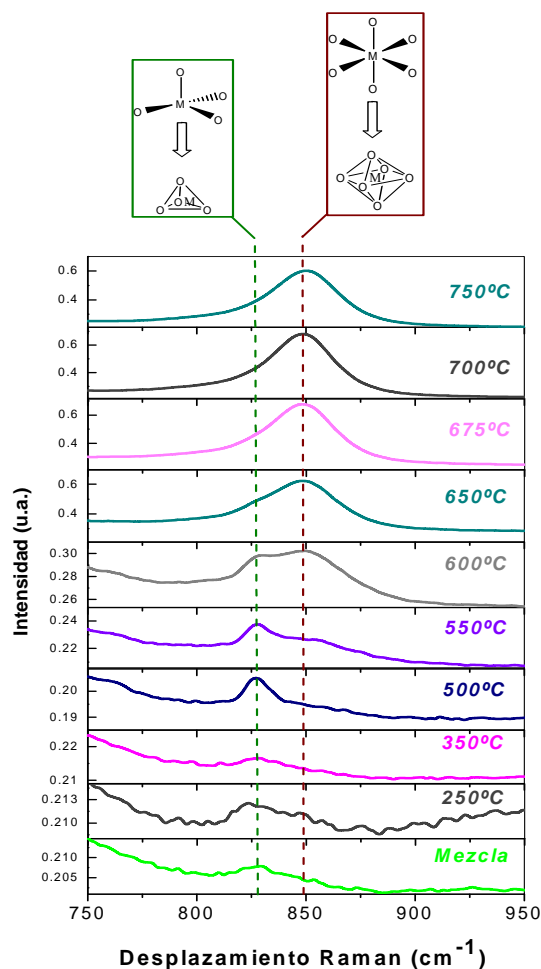


Figura 3. 24. Espectros Raman de la mezcla homogénea Bi_2O_3 - TiO_2 con estequiometría BIT a diferentes temperaturas de calcinación 12min, en la zona 750-950 cm^{-1} .

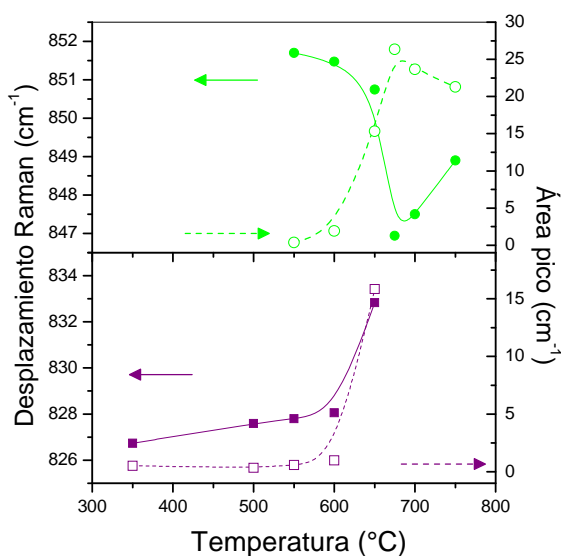


Figura 3. 25. Evaluación con la temperatura de tratamiento térmico de los números de onda 827 y 851 cm^{-1} y áreas de la mezcla homogénea Bi_2O_3 - TiO_2 con estequiometría BIT, en la zona 750-950 cm^{-1} .

Como se observa a 350°C el primer pico que se origina se debe a la formación de la fase silenita con el número de onda 827 cm^{-1} . Al aumentar la temperatura a 550°C se inicia un segundo pico con número de onda 851 cm^{-1} que corresponde con el inicio de la formación del BIT. Tanto la silenita como el BIT aumentan su área con la temperatura de tratamiento térmico y se desplazan a números de onda mayores el pico de la silenita y a números de onda menores el pico de BIT. Al aumentar la temperatura se observa que el pico correspondiente a la silenita tiende a desaparecer y el pico de BIT va aumentando en intensidad formándose un único pico, para la temperatura de 750°C . Esto indicaría que para el catión Ti^{4+} primero se forman enlaces tetraédricos, característicos de la fase silenita. A continuación al aumentar la temperatura estos enlaces forman octaedros característicos de las capas de estructura pseudoperovskita. La incorporación de exceso de Bi_2O_3 en películas delgadas de BIT se produce primeramente en las capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ y después en las capas de estructura pseudoperovskita en los sitios A, ocasionando un aumento de la distorsión Jahn-Teller en el eje c ¹²² que se traduce en una distorsión en los octaedros TiO_6 del BIT³³. Por otro lado, el número de onda 227 cm^{-1} es inactivo cuando el octaedro TiO_6 es simétrico¹²⁶, en la **figura 3.21** se observa que a partir de 650°C este pico esta presente y con la temperatura este pico va aumentando su intensidad, con lo cual la estructura es menos simétrica. Por otro lado, trabajos previos muestran que al incorporar La^{3+} en sitios A la distorsión disminuye desplazando el número de onda 538 cm^{-1} a mayores frecuencias¹²³. En este trabajo este modo Raman se desplaza a temperaturas alrededor de 500°C y después permanece constante. Por lo cual, la deformación del BIT seguirá hasta que las fases intermedias completen la reacción y la ocupación de los sitios A en la capa con estructura pseudoperovskita sea la correspondiente a la estructura de la fase BIT.

Por otro lado, los espectros en los números de onda $<200\text{ cm}^{-1}$ presentan un desplazamiento a menores frecuencias con el aumento de la temperatura. Como se observa el número de onda 189 cm^{-1} permanece constante con el aumento de temperatura y de esta forma puede atribuirse a la presencia de fase amorfa rica en bismuto. Para comprobar este hecho se sinterizó Bi_2O_3 a 750°C 2h, y se realizó un análisis de su espectro Raman, **figura 3.26**, observándose un desplazamiento a menores números de onda de los picos de Bi_2O_3 . Con lo cual los desplazamientos pueden respaldar el hecho de la existencia de fase rica en bismuto para estos números de onda.

Este desplazamiento a menor número de onda se vera así mismo afectado si se produce la incorporación de una cierta proporción de cationes de titanio.

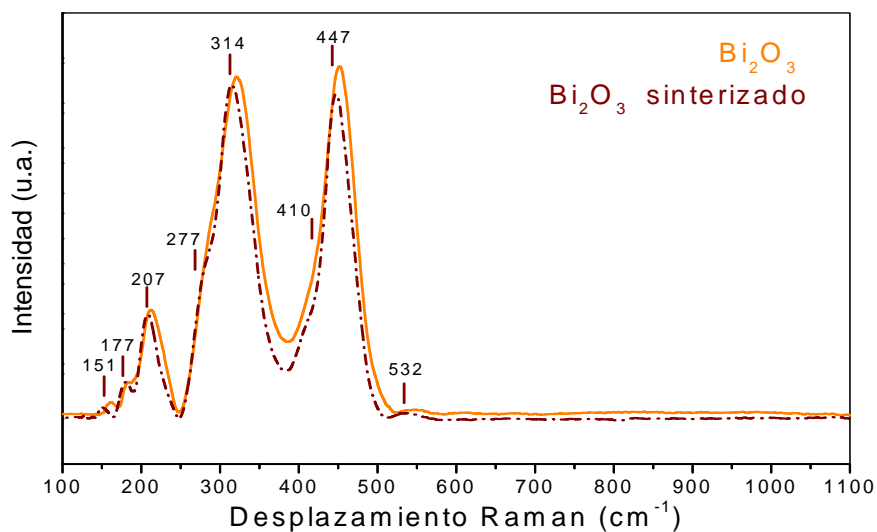


Figura 3. 26. Espectros Raman del óxido de partida Bi_2O_3 sin sinterizar y sinterizado a 750°C 2h.

Para una mejor visualización de la cinética de formación de fases esta se esquematiza en la **figura 3.27** de acuerdo a los resultados obtenidos.

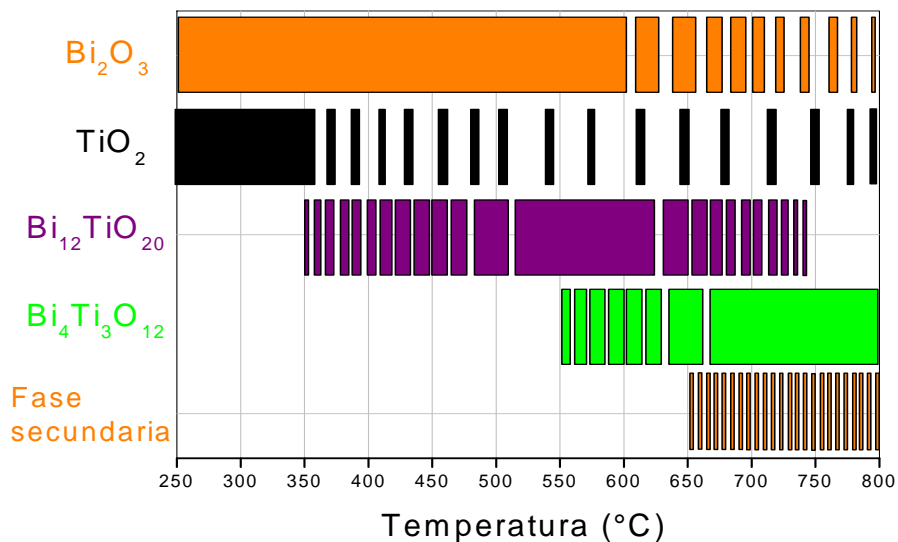


Figura 3. 27. Esquema de la formación de fases.

Tabla 3. 5. Resumen para tratamientos térmicos característicos de los tipos de vibración de la mezcla de BIT. Clasificación de los picos:
++ intenso, + medio, ~ débil.

Nº. Onda (cm ⁻¹)			Tipo de vibración	Nº. Onda y referencia	
250°C	500°C	750°C			
138~	139~	135~	Modo B _g , vibraciones átomos de O ²⁻	150-155	22,119
149+	151+	147+	Modo B _g , vibraciones átomos de O ²⁻	150-155	22,119
182+	183+	187~	Modo A _g o B _g , desplazamientos de ambos átomos Bi ³⁺ y O ²⁻ , Sitio A perovskita	183-184	28,121
208+	210+		Modos E _g → B _{2g} +B _{3g} , vibración tensión ángulos internos O-Ti-O	210-212	32,121
		229++	Modos E _g → B _{2g} +B _{3g} , vibración tensión ángulos internos O-Ti-O, activo por distorsión en BIT	224-232	32,124,126
	261~		Modo A, debido a las vibraciones de tensión y deformación del Bi-O, pico únicamente presente la silenita	261-262	24,26,27,
		268++	Modos E _g → B _{2g} +B _{3g} , son adscritos a la inclinación torsional del octaedro TiO ₆ y a la inclinación O-Ti-O, principal BIT	250-269	30-32,118, 120,124,
282+	281+		Modo E _g → B _{2g} +B _{3g} , inclinación O-Ti-O en octaedros	276-279	32,121
315++	315++		Modo A _{1g} combinación de vibraciones de tensión y deformación en octaedros TiO ₆	312-317	27,123
		328+	Modo A _{1g} combinación de vibraciones de tensión y deformación en octaedros TiO ₆	323-335	32-33,121, 125,126
		355~	Modo B _{1g}	337-350	32,123
410~	411~	416+	Fase amorfa rica en bismuto		
446++	447++	450~	Modo E _g del rutilo y Modo A _g de α-Bi ₂ O ₃ , Fase amorfa rica en bismuto	447	28,110
528+	536+	536+	Modo E _g → B _{2g} +B _{3g} , átomos apicales de oxígeno externos del octaedro TiO ₆	528-569	30,32,121
		562~	Modo E _g → B _{2g} +B _{3g} , Excursiones opuestas de los átomos apicales de oxígeno externos del octaedro TiO ₆	528-569	30,32,121
609+	611+	615+	Modo A _{1g} , vibración asimétrica de tensión de la cadena O-Ti-O, sitio B en BIT o Modo A _{1g} Rutilo	606-612	32-33,119
		671+	Modo A _{1g} simétrico de Ti-O	650	32
	718+		Modo A, vibraciones simétricas de tensión del TiO ₄	717-740	25-26,118
	827+		Modo asimétrico de tensión del TiO ₄	850	26
		849++	Modo A _{1g} , asignado a las vibraciones del eje c simétrico de alargamiento del octaedro TiO ₆	840-851	30,32-33, 119,121

Se observa que tanto los óxidos de partida como la fase secundaria amorfa están presentes en un amplio rango de temperaturas. La fase silenita comienza su formación a 350°C y finaliza a temperaturas inferiores a 700°C. El BIT inicia su formación a 550°C y va aumentando su intensidad con la temperatura. Se debe señalar la existencia de la fase TiO₂ en un rango de temperatura superior al determinado por DRX, si bien es muy difícil establecer a que temperatura desaparece completamente el solaparse con modos

Raman de la estructura del BIT. De esta forma se justifica que la reacción [3.2] se produce y favorece así la evolución de la fase silenita para formar BIT a partir de la existencia de TiO_2 en estructura amorfa. De acuerdo con todos estos resultados se resumen los tipos de vibración presentes para las temperaturas de calcinación que presentan cambios más relevantes: 250, 500 y 750°C en la **tabla 3.5**.

Con la información anterior se procede al análisis de los espectros Raman correspondientes a los polvos calcinados 6BIT y 8BIT, **figura 3.28**. Los números de onda que presenta la muestra de 6BIT son: 139, 156, 200, 260, 317, 411, 447, 531, 612, 722 y 848 cm^{-1} mientras que 8BIT los números de onda que presenta son: 137, 149, 187, 264, 328, 446, 536, 559, 617, 722 y 849 cm^{-1} . Se puede observar que las muestras 6BIT están formadas mayoritariamente por la fase de silenita que aún no ha pasado a formar BIT, así como una considerable cantidad de fase amorfa, (picos en los números de onda 411 y 447 cm^{-1}). En cambio, la muestra 8BIT presenta mayor formación de la fase de BIT, encontrando aun pequeñas trazas de la fase silenita, señalada por el pico con número de onda 722 cm^{-1} , así como la presencia de fase amorfa asignada al número de onda 447 cm^{-1} .

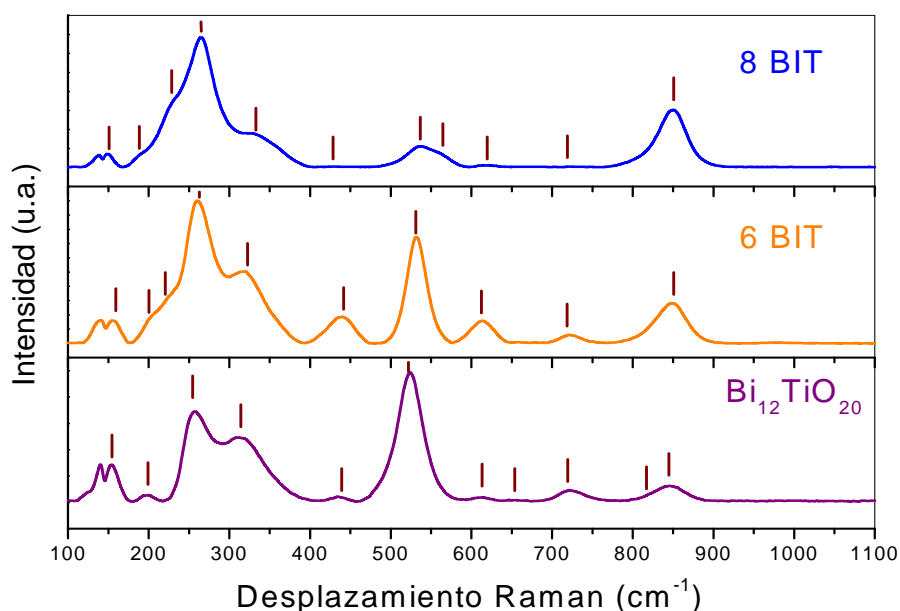


Figura 3. 28. Espectros de Raman de los polvos de síntesis 6BIT y 8BIT. El espectro Raman de la silenita sinterizada se incorpora para facilitar la comparación.

De acuerdo a todos estos resultados se puede concluir que en la reacción de formación del BIT intervienen fases intermedias. Una de estas fases es la fase silenita confirmando trabajos previos^{26,79,95,125}. La presencia de TiO_2 amorfizado que al reaccionar con la silenita forma BIT, se produce en un rango intermedio de temperaturas y se ha determinado una fase amorfa rica en bismuto presente cuando la reacción de formación del BIT se ha completado. Por tanto, los polvos 6BIT y 8BIT presentan diferente presencia de fase cristalina y amorfa producto e la cinética de reacción en estado sólido de la mezcla estequiométrica de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Esta diferente presencia de fases puede afectar tanto a la sinterización como a las propiedades del BIT, aspectos que se estudian en los capítulos siguientes.

Capítulo 4

INFLUENCIA DE LAS FASES TRANSITORIAS EN LA SINTERIZACIÓN Y PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES DEL $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

4. INFLUENCIA DE LAS FASES TRANSITORIAS EN LA SINTERIZACIÓN Y PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES DEL $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

En este capítulo se aborda el estudio de la influencia de las fases secundarias en los procesos de densificación del BIT. El estudio se realizó para materiales cerámicos sinterizados a partir de los polvos denominados 6BIT y 8BIT comparando la evolución de las propiedades microestructurales y de las fases involucradas en las mismas. En general, se observa que la presencia de fases secundarias en los polvos de partida, silenita y la fase amorfa, disminuye la densidad del titanato de bismuto y favorece el crecimiento exagerado de placa.

4.1 Curvas de densificación.

En la **figura 4.1** se representa la curva de densificación frente a la temperatura de sinterización (durante 2h) para las muestras 6BIT y 8BIT. En ambos materiales se observa un aumento de la densificación con el incremento de la temperatura de sinterización. Estos resultados parecen estar en contradicción con resultados previos¹²⁹ en los que se observó la existencia de un máximo de densificación a temperaturas de 850-900°C, temperatura a partir de la que se produce una disminución de la densidad debido a procesos de “hinchado” de las muestras que ha sido atribuido al crecimiento exagerado de placa¹²⁹. Los valores de densidad de las muestras de 6BIT son inferiores a los de las muestras de 8BIT, excepto para las muestras de mayor temperatura de sinterización, 1100°C, donde se alcanzan densidades similares, $\sim 7.8 \text{ g/cm}^3$ correspondientes a un 97% de la densidad teórica¹³⁰. Las muestras 8BIT alcanzan una densificación $\sim 95\%$ de la densidad teórica a 925°C, mientras que las muestras 6BIT presentan una menor densidad a esa temperatura. Las muestras 8BIT poseen una densidad en verde $\sim 62\%$ de la densidad teórica, mientras que las muestras de 6BIT solo alcanzan una densidad en verde $\sim 50\%$ de la densidad teórica. Esa menor densidad en verde está relacionada con la dificultad para la compactación atribuida a un menor tamaño de partícula y una mayor presencia de fases intermedias. El material

experimenta además un proceso de dilatación para finalizar la reacción de formación del BIT. Estos efectos se traducen en un aumento de la temperatura de densificación del material. Las curvas de densificación están en correlación con los ensayos de sinterización no isoterma realizados por dilatometría, **figura 3.8**. La máxima velocidad de densificación en 8BIT se alcanza a $\sim 950^\circ\text{C}$ y para 6BIT a $\sim 1025^\circ\text{C}$, siendo en este último material un 50% más elevada. Al tratarse las muestras isotérmicamente, mantenimiento de la temperatura de densificación durante 2 horas, estas temperaturas se reducen en ambos casos en $\sim 25^\circ\text{C}$. En las curvas de dilatometría el inicio de la contracción se produce para ambas muestras a la misma temperatura, $\sim 800^\circ\text{C}$, aspecto por el cual la presencia de fases transitorias parece inhibir inicialmente el transporte de masa para producir la densificación en lugar de favorecer los mecanismos de densificación.

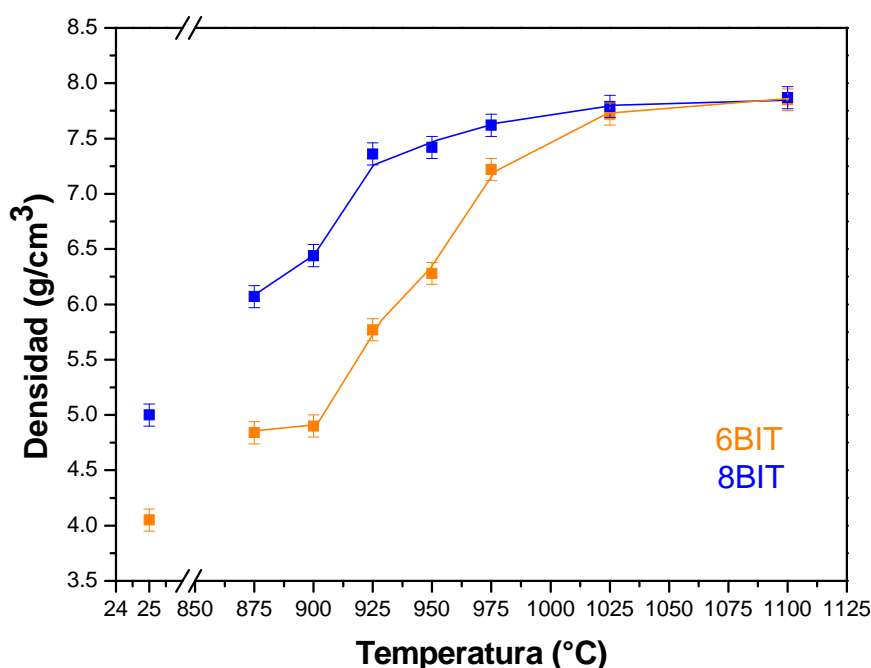


Figura 4. 1. Densidad vs temperatura de sinterización para 6BIT y 8BIT para un tiempo de 2h.

Las diferencias encontradas con los trabajos reportados en la literatura^{129,131} sobre la obtención de un máximo de densificación a $850\text{-}900^\circ\text{C}$ pueden atribuirse a que en dichos materiales la síntesis se realizó empleando procesos de coprecipitación. Estas

rutas favorecen la obtención de un compuesto sin presencia de fases transitorias al menos desde el punto de vista de DRX. Como se comprobó en el capítulo anterior la presencia de restos de fase silenita y fase amorfa con naturaleza rica en bismuto se observa incluso para la muestra 8BIT asociada a los números de onda 187, 430 y 722 cm^{-1} (**figura 3.26**). Las diferencias en tamaño de partícula no parecen ejercer un papel predominante, ya que las partículas más finas, 6BIT, no favorecen los procesos de densificación, en este caso debido al papel que poseen las fases transitorias que son más predominantes en esta muestra.

En la **figura 4.2** se observa el comportamiento de la contracción vs temperatura para las muestras 6BIT y 8BIT. Se constata que en 6BIT la variación en el porcentaje de contracción desde 875°C hasta obtener el valor máximo de densificación es más elevado, ~19%, en comparación con las muestras de 8BIT, ~14%. Esta diferencia en contracción se debe principalmente a los fenómenos ya descritos anteriormente de menor densidad en verde y la expansión volumétrica con la formación de BIT a partir de la fase silenita. Dado que las muestras de 6BIT requieren temperaturas mayores para alcanzar un grado similar de densificación se puede relacionar este hecho experimental con la presencia de las fases secundarias.

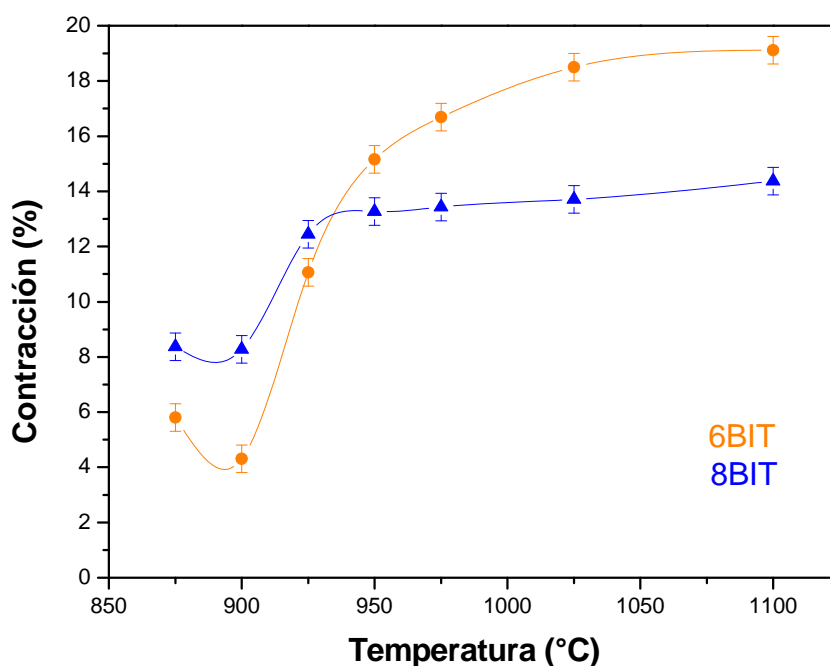


Figura 4. 2. Contracción vs temperatura de sinterización para 6BIT y 8BIT, tiempo de 2h.

4.2 Evolución de la estructura con la temperatura.

En la **figura 4.3** se observa los patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras 6BIT y 8BIT sinterizadas a 950°C 2h y 1100°C 2h. En todas las muestras el único compuesto cristalino presente es $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Se observa en la muestra 6BIT sinterizada a 1100°C 2h una mayor texturación en los planos cristalinos (0 6 0), (0 8 0) y (0 14 0), que en un principio se puede atribuir al posible crecimiento exagerado de placas en el plano *a-b*.

En la **tabla 4.1** se recogen los parámetros de red calculados. Se aprecia que los valores de los parámetros son similares a los teóricos⁸⁷ indicando que el compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ se ha formado en todos los casos. Se observa que en las muestras 8BIT los valores de los parámetros de red de las muestras sinterizadas a 1100°C 2h son ligeramente mayores que los valores correspondientes a menores temperaturas de sinterización. Las ligeras diferencias en los valores de los parámetros de red pueden estar relacionadas con cambios microestructurales, en particular con los aspectos relacionados con el característico crecimiento exagerado de placa, que tiene lugar en este material o con el aumento de la distorsión en los octaedros.

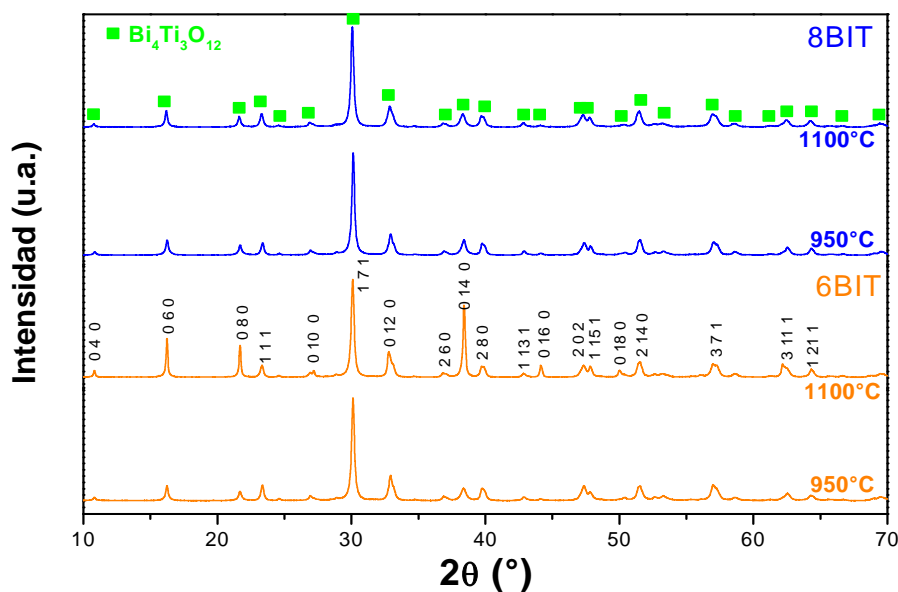


Figura 4. 3. DRX de las muestras 6BIT y 8BIT sinterizadas a 950°C y a 1100°C , 2h.

Tabla 4. 1. Variación de los parámetros de red ($\pm 0.0005 \text{ \AA}$).

Parámetro reticular (\AA)	Teórico	Temp. Sinterización 950°C		Temp. Sinterización 1100°C	
		6BIT	8BIT	6BIT	8BIT
<i>a</i>	5.449	5.441	5.440	5.447	5.451
<i>b</i>	5.410	5.409	5.404	5.405	5.412
<i>c</i>	32.815	32.821	32.820	32.812	32.846

4.3 Desarrollo Microestructural

En las **figuras 4.4-4.12** se muestran las micrografías MEB de las muestras 6BIT y 8BIT sinterizadas a temperaturas de 950, 975, 1025 y 1100°C 2h. Las muestras pulidas a espejo se observaron directamente o bien se resaltó el borde de grano mediante ataques térmico o químico⁷⁹, dependiendo de los aspectos microestructurales que se perseguía resaltar.

En la **figura 4.4** se observan las micrografías MEB de las muestras sinterizadas a 950°C 2h. Se puede apreciar la existencia de una mayor porosidad en las muestras 6BIT de acuerdo con la menor densidad obtenida a dicha temperatura. En las superficies pulidas sin ataque se distinguen zonas con diferente tonalidad que apuntan a la presencia de una fase secundaria localizada en borde de grano o en puntos triples. Dado que no se ha encontrado fases cristalinas diferentes de BIT en los DRX, dicha fase puede asociarse con una fase amorfa que a dicha temperatura de sinterización puede estar presente como fase líquida y durante el enfriamiento bien permanecer como una fase amorfa o bien cristalizar como una fase minoritaria por debajo del límite de detección del equipo de DRX. La presencia de fase secundaria en forma de fase líquida ha sido reportada recientemente por Jardiel y col.¹⁰² y se atribuyó a la fase silenita. Sin embargo, como ya se ha demostrado previamente, la estabilidad de dicha fase a las temperaturas en las que tiene lugar la sinterización no es obvia.

En las muestras con ataque químico se observa la existencia de los granos característicos de BIT^{5,6,7} con una tendencia a la morfología tipo placa. El tamaño promedio de grano, considerando este como su equivalente esférico a efectos comparativos, es de $1.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ para 6BIT a 950°C 2h y de $3 \pm 0.4 \mu\text{m}$ para 8BIT a dicha temperatura, siendo la presencia de la fase secundaria identificada como fase amorfa intergranular más evidente en la muestra 6BIT. El ataque químico elimina parcialmente las fases más ricas en bismuto, así se revelan ciertas direcciones cristalinas preferentes en la red del BIT mostrando de esta forma la incipiente estructura de dominios ferroeléctricos. Estos dominios son más evidentes para los granos de mayor tamaño y serán objeto de un análisis más detallado posteriormente. Por otro lado, se debe resaltar que el ataque térmico elimina mayoritariamente la fase intergranular, aspecto por el cual no ha sido observada previamente ya que el empleo de procedimientos de ataque químico solo se ha propuesto de forma muy reciente⁷⁹.

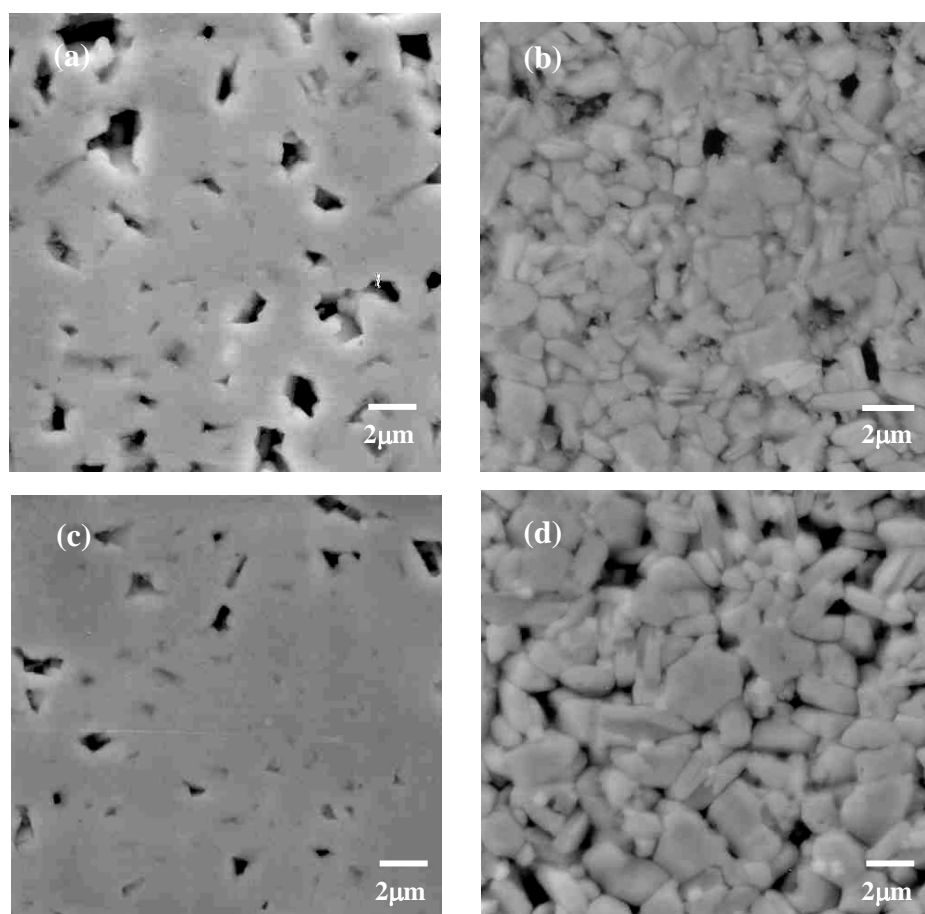


Figura 4. 4. Micrografía MEB de muestras sinterizadas a 950°C 2 h. 6BIT a) Pulida, b) Ataque químico 1 min. 8BIT c) Pulida, d) Ataque químico 1 min.

La presencia de fase intergranular puede asociarse con las fases secundarias en las muestras 6BIT, las cuales no han tenido tiempo suficiente para completar la reacción de formación del BIT debido a limitaciones cinéticas, que por otro lado estarían relacionadas con el retardo en la densificación y la existencia de un menor tamaño de grano, si bien en este último parámetro también puede influir el menor tamaño de partícula de partida. Sin embargo, es necesario resaltar nuevamente que el proceso de ataque químico es un proceso crítico, por tanto la mayor presencia de fase secundaria para 6BIT representa una evidencia cualitativa de la existencia de fases intergranulares.

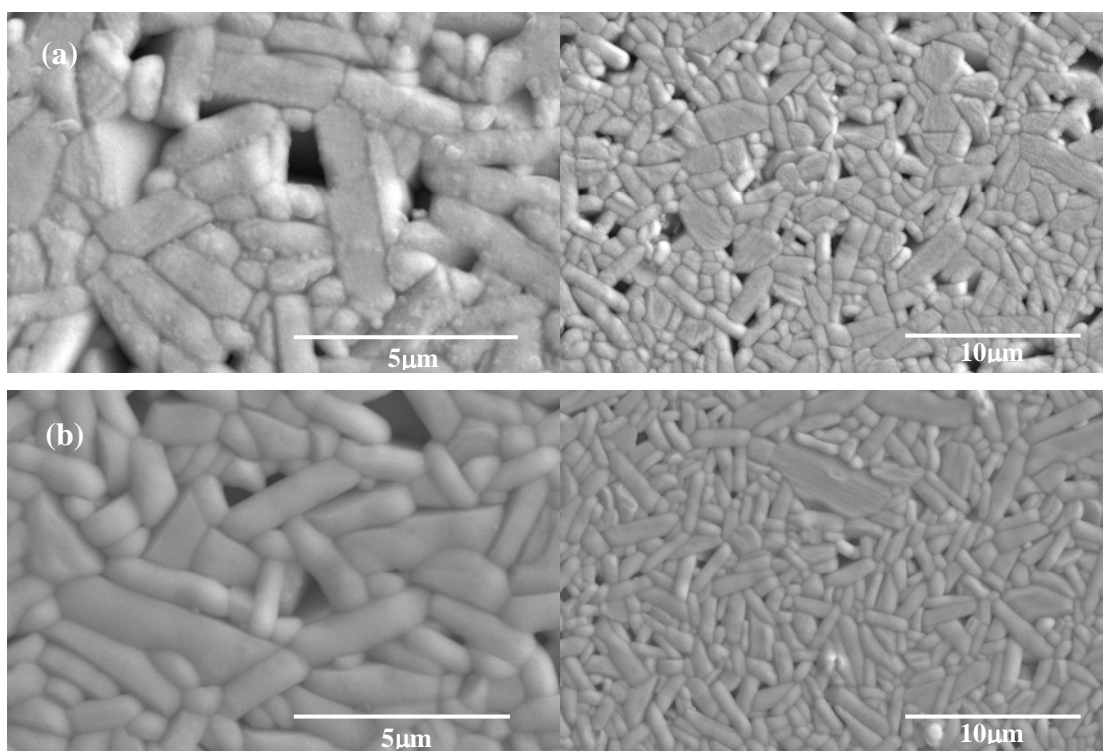


Figura 4. 5. Micrografías MEB-EC de muestras sinterizadas a 975°C 2 h. Ataque térmico. a) 6BIT y b) 8BIT.

En la **figura 4.5** se observan las micrografías MEB-EC de las muestras sinterizadas a 975°C 2h. En ambas muestras se observan granos de mayor tamaño con clara morfología de placas y una relación de aspecto aparente mayor que la correspondiente a las muestras de menor temperatura. En la muestra 6BIT se aprecia la presencia muy localizada de fase secundaria intergranular, a pesar de haberse realizado un ataque térmico y como es de esperar, una mayor porosidad.

En la siguiente serie de **figuras 4.6-4.12** se observan muestras sinterizadas a 1025°C y 1100°C 2h. En general se observa un crecimiento exagerado de las placas, alcanzando longitudes aproximadas hasta de 3 mm al ir aumentando la temperatura de sinterización. Como se puede ver en la **figura 4.6** este crecimiento exagerado de placas se presenta tanto para muestras de 6BIT como para muestras de 8BIT sinterizadas a temperaturas $>1000^\circ\text{C}$ 2h. Se observa un número superior de placas de mayor longitud/espesor en las muestras de 6BIT en comparación con las muestras de 8BIT. Al mismo tiempo que se produce el crecimiento exagerado se forman colonias de placas de menor tamaño, las cuales no presentan una orientación preferente y están situadas entre placas que han crecido en mayor grado (**figura 4.7-4.8**). Villegas y col.¹²⁹ han observado que a partir de la temperatura de densificación máxima se produce un crecimiento exagerado longitudinal de las placas, esta temperatura se puede asociar con la correspondiente al cambio en la velocidad de contracción de las muestras en este estudio. La disminución de la densidad en BIT requiere por tanto que se haya alcanzado una densificación elevada previa. El crecimiento exagerado de placas y la reorganización de placas en colonias implicaría una disminución de la densificación. Sin embargo en el presente estudio al partir de muestras que no han alcanzado su máxima densificación, estos mecanismos permiten que se mejore el nivel de densidad. Jardiel y col.¹⁰² proponen que la densificación del BIT se produce a través de un mecanismo de densificación asistido por una fase líquida. Sin embargo hasta la fecha no se han encontrado evidencias sobre el mecanismo de reorganización en colonias ni el crecimiento exagerado de placa.

En las placas de mayor tamaño se observa la presencia de porosidad interna, siendo esta más importante para las muestras 6BIT. Estos poros pueden relacionarse con poros atrapados durante el crecimiento de la placa o ser originados en las muestras atacadas térmicamente por volatilización de bismuto o en el caso de muestras atacadas químicamente, por el ataque selectivo de fases ricas en bismuto. La mayor presencia de fases transitorias en la muestra 6BIT parece favorecer el crecimiento de placa al igual que ocurre con el crecimiento exagerado de placa, sin embargo las similitudes entre las muestras son muy elevadas ya que ambas muestras poseen dicha fase transitoria pero en diferente proporción.

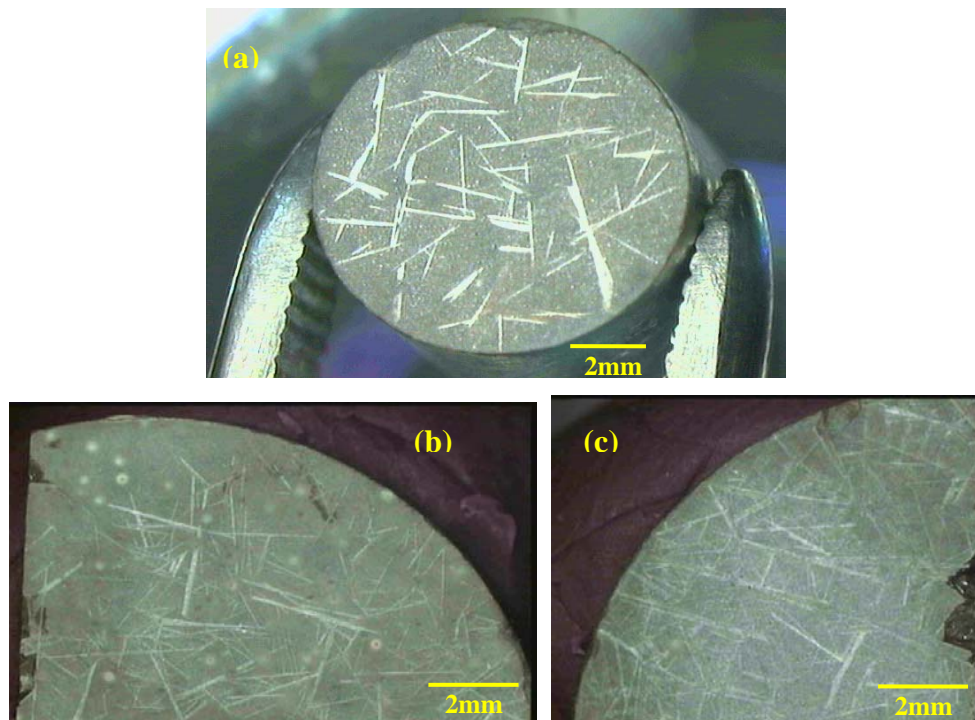


Figura 4. 6. Micrografía MORL mostrando el crecimiento exagerado de placa sinterizadas a las temperaturas de: a) 1100°C 2h, b) 1025°C 2h en 6BIT y c) 1025°C 2h en 8BIT.

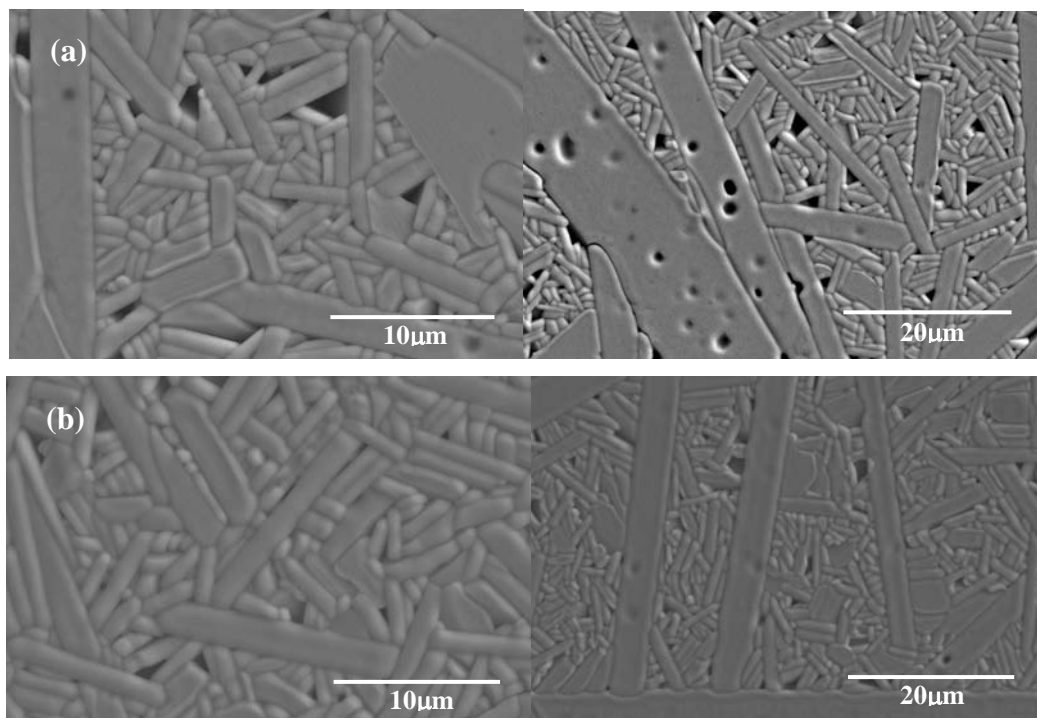


Figura 4. 7. Micrografías MEB-EC de las muestras sinterizadas a 1025°C 2 h. Ataque térmico. a) 6BIT y b) 8BIT.

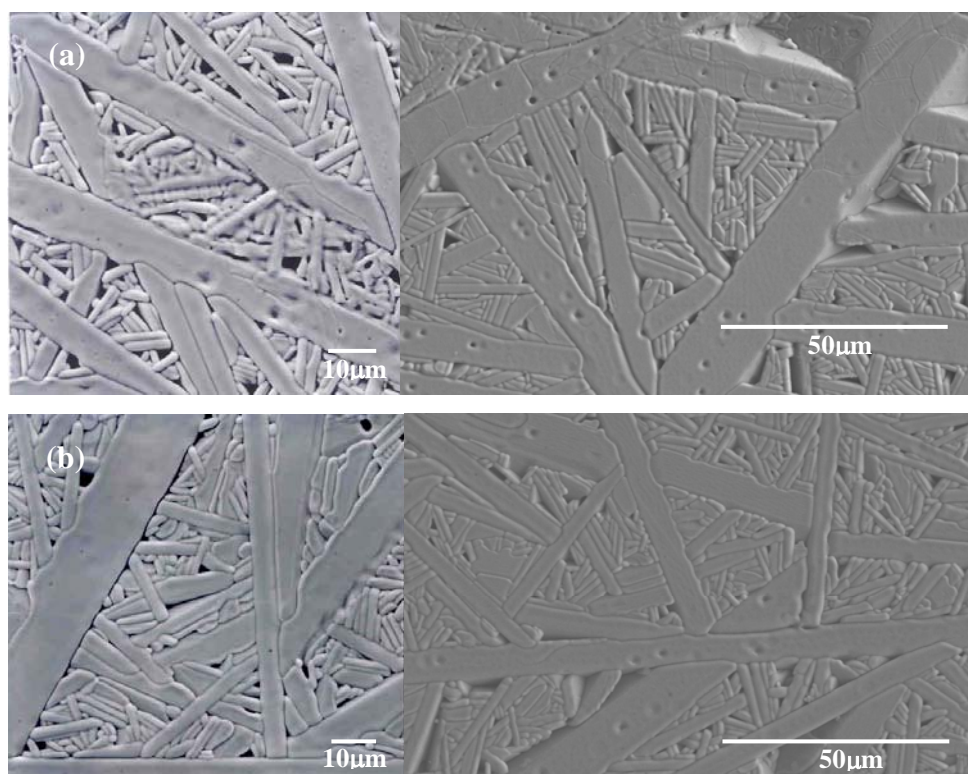


Figura 4. 8. Micrografías MEB-EC de las muestras sinterizadas a 1100°C 2 h. Ataque térmico. a) 6BIT y b) 8BIT.

La presencia de una fase secundaria intergranular parece promover el transporte de masa a partir de una cierta temperatura y es por tanto responsable del crecimiento de placa típico de la estructura BIT. Este proceso ocurre de forma similar en las muestras de 6BIT y 8BIT, siendo las diferencias entre ambas series muy pequeñas, como se ha evidenciado hasta ahora. Villegas y col.¹²⁹ mencionan que el crecimiento de placa puede favorecerse durante el conformado si las partículas se encuentran de una manera que quedan cara a cara y así se elimina por difusión los bordes de grano entre las placas que presentan una misma orientación cristalográfica, esto es planos a - b paralelos entre placas. Este mecanismo favorecería el crecimiento de grano en las colonias. Sin embargo para provocar el crecimiento exagerado de placa, el mecanismo requerido debe ser diferente ya que se requiere involucrar un número muy elevado de placas con diferente orientación cristalográfica. Esta hipótesis se ha constatado en la microestructura de las muestras de placa con crecimiento exagerado, como se muestra en la **figura 4.9**, donde se observa la existencia de bordes de grano que se atacan más débilmente en el interior de las placas de mayor tamaño.

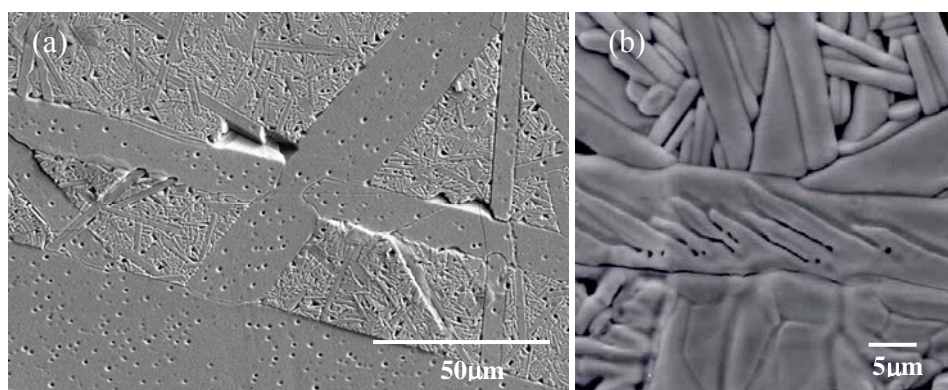


Figura 4. 9. Micrografías MEB-EC de las muestras: a) 6BIT sinterizada a 1025°C 2h y b) 6BIT sinterizada a 1100°C 2h . Ambas atacadas térmicamente.

En la **figura 4.10** se observan dos tipos de poros en el interior de placas con crecimiento exagerado: a) poros redondeados atribuidos a porosidad atrapada en borde de grano y b) poros de forma prismática, típicamente cuadrados, probablemente producidos en el ataque para resaltar el borde de grano. En las muestras de ataque químico, los poros cuadrados son más abundantes para las muestras 6BIT, indicando una posible relación de estos con la mayor presencia de fases secundarias. En el ataque térmico el poro se revela con una microestructura muy facetada con planos cristalinos resaltados. Este tipo de facetado de los granos está favorecido por la recrystalización en la superficie de los mismos en presencia de una fase líquida a la temperatura de ataque térmico. La presencia de poros de morfología cuadrada, y debido a la preferente eliminación de fases ricas en bismuto tanto en el ataque químico como en el térmico, se puede asociar con fase rica en Bi_2O_3 que de esta forma pasaría de ser fase intragranular a fase atrapada en el interior de placa durante el crecimiento de placa. La cantidad de poros cuadrados disminuye al aumentar la temperatura de calcinación debido a una mayor formación del compuesto de BIT. Esta fase rica en bismuto es la que favorecería el crecimiento exagerado de placas durante la sinterización en el titanato de bismuto.

Las **figuras 4.11 y 4.12** muestran diferentes aspectos microestructurales observados en las muestras en estudio. Se aprecia la existencia de restos de fase líquida a pesar de que el ataque térmico para resaltar el borde de grano tiene un efecto preferente en la

eliminación de dicha fase. En estado sólido la fuerza conductora que produce la movilidad del borde de grano es la curvatura del mismo, sin embargo la presencia de una pequeña cantidad de fase líquida favorece el transporte de masa a través del borde de grano, aún en bordes de grano de baja curvatura. De esta forma se pueden observar diferentes aspectos que corroboran los efectos de la presencia de fase líquida en pequeña proporción tales como el crecimiento de placa a partir de colonias, **figura 4.9**, el crecimiento de placa a partir de granos con diferente orientación cristalográfica y la incorporación de porosidad como consecuencia del crecimiento de placas. En la **figura 4.11** se aprecia como la fase líquida promueve la formación de cuellos de sinterización entre placas observándose como el plano cristalográfico a - b (largo de la placa) ataca placas ya formadas debido a que posee una mayor curvatura.

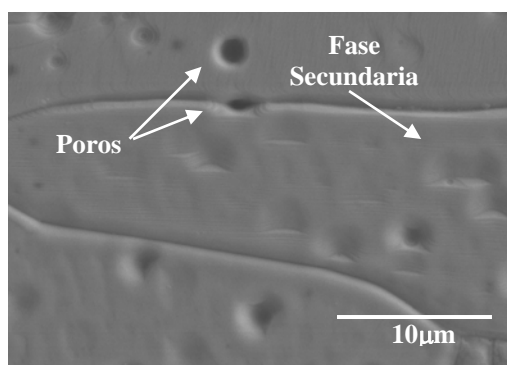


Figura 4. 10. Micrografía MEB-EC de la muestra 6BIT sinterizada a 1100°C 2h Ataque Térmico.

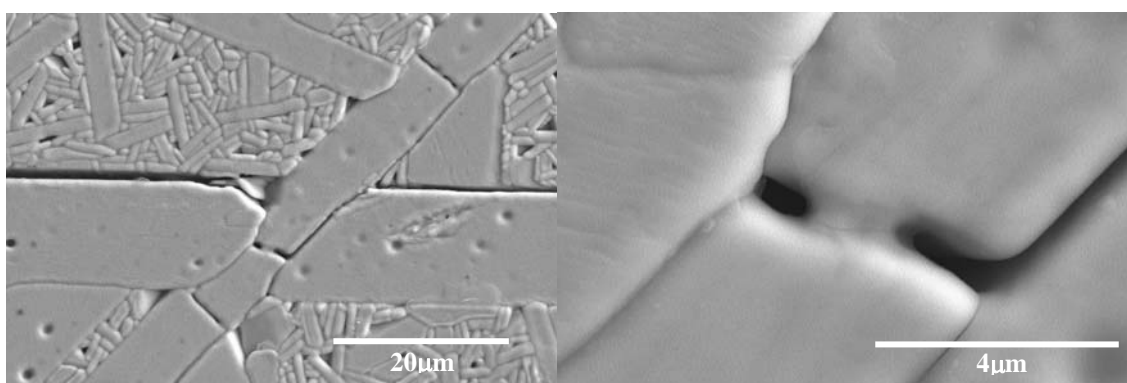


Figura 4. 11. Micrografía MEB-EC de la muestra 8BIT sinterizada a 1025°C 2h, ataque térmico.

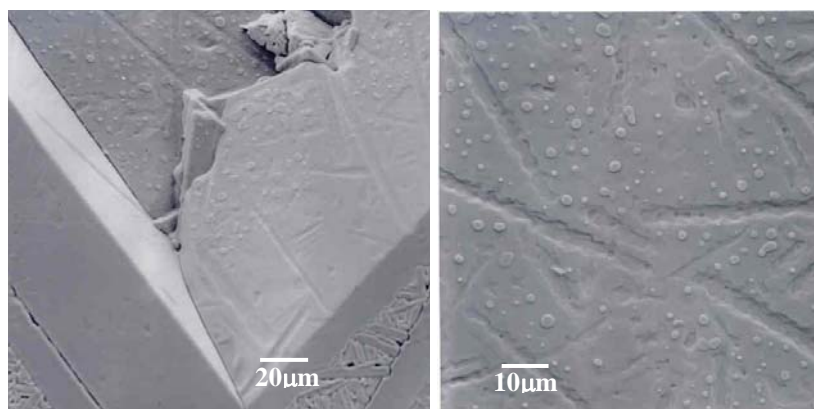


Figura 4. 12. Micrografía MEB-EC de la superficie de fractura de la muestra 8BIT 1100°C 2h ataque térmico. La fractura se ha realizado con posterioridad al ataque térmico.

Por otro lado, hay que resaltar la existencia de la fase secundaria intergranular que asiste la sinterización entre las placas, tal como se evidencia en la fractura de la muestra tratada térmicamente de la **figura 4.12**. Esta muestra en el momento previo a su observación en el microscopio electrónico se fracturó mostrando la presencia de restos de fase líquida entre las placas, así como huellas donde las cabezas de las placas atacaron las placas perpendiculares debido a su mayor curvatura.

4.4 Relación de aspecto

En la **figura 4.13 y 4.14** se muestra la distribución de la relación de aspecto (longitud/espesor) frente al porcentaje del número de placas para las muestras 6BIT y 8BIT sinterizadas a 975, 1025 y 1100°C 2h, la muestra de 950°C 2h no se evaluó al presentar un tamaño de grano pequeño con abundancia de partículas cuasiesféricas. La metodología para obtener estas distribuciones estuvo condicionada por el tamaño de placa. Para las temperaturas de sinterización de 950 y 975°C se cuantificaron micrografías con campos de 1000 y 5000 aumentos. En cambio para las muestras de 1025 y 1100°C se analizaron micrografía con aumentos de 1000, 200 y 100. Todo con la finalidad de poder cuantificar de una manera clara las diferentes zonas, por un lado las colonias de placas y por otro las placas grandes con tamaños inferiores a 100μm. Las

placas de tamaño milimétrico al considerarse crecimiento anormal no se tuvieron en cuenta en esta estadística.

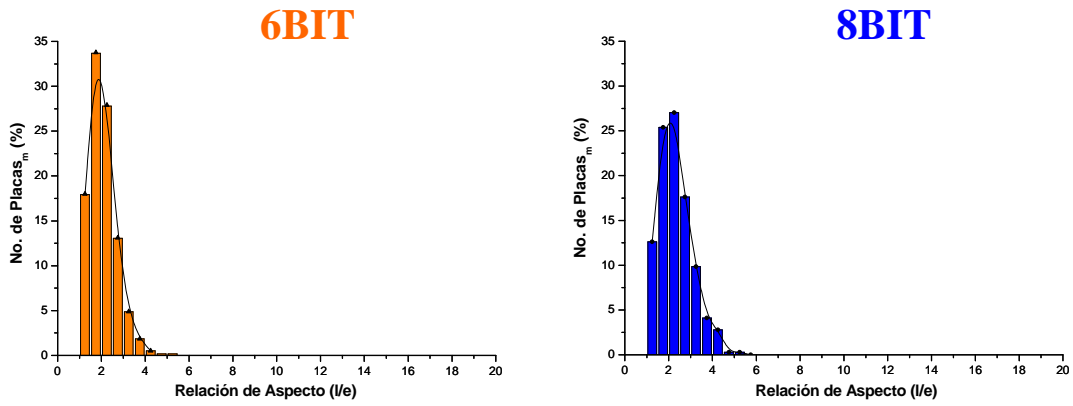


Figura 4. 13. Distribución de la relación de aspecto (longitud/espesor) frente al porcentaje del número de placas para las muestras 6BIT y 8BIT sinterizadas a 975°C .

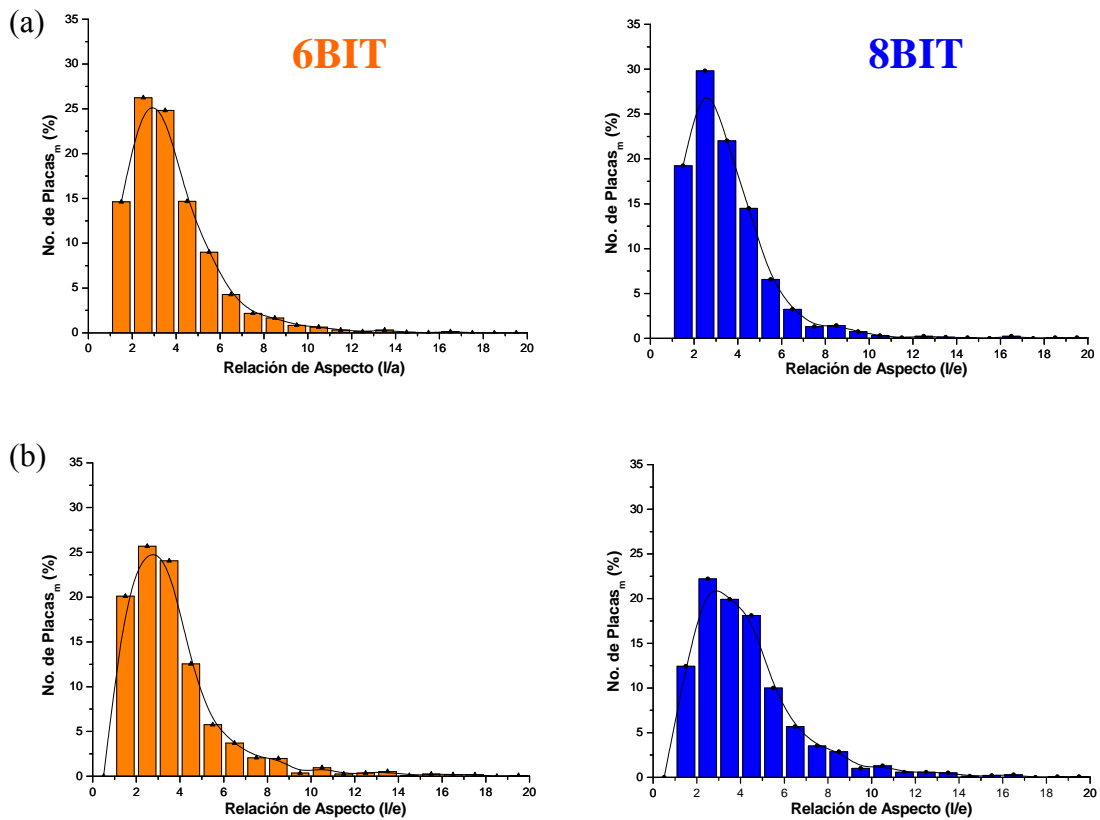


Figura 4. 14. Distribución de la relación de aspecto (longitud/espesor) frente al porcentaje del número de placas para las muestras 6BIT y 8BIT sinterizadas a: a) 1025°C 2h y b) 1100°C 2h.

En las muestras de 975°C se obtuvo una distribución de relación de aspecto unimodal muy similar para ambas series, indicando que la apreciación de mayores relaciones de aspecto para la muestra 6BIT en base a una mayor anchura de placa está compensada en promedio con una mayor longitud. En las muestras sinterizadas a 1025 y 1100°C se observa un desplazamiento de la curva hacia relaciones de aspecto mayores, aumentando el número de placas de mayor relación de aspecto con la temperatura, debido a que a estas temperaturas se ve favorecido el crecimiento exagerado de placa y el crecimiento de placa por colonias de acuerdo con los mecanismos descritos anteriormente. Los valores medios obtenidos comparando las muestras de 6BIT y 8BIT son sin embargo muy similares, **tabla 4.2**. Un aspecto a resaltar es que en las gráficas no se tomaron en cuenta relaciones de aspecto superiores a 20, al considerar estas relaciones de aspecto propias del crecimiento exagerado. Este hecho indica que el crecimiento exagerado de placa se produce mediante un mecanismo diferente del crecimiento de placa por colonias. El crecimiento exagerado de placa parece estar así asistido por la presencia de fase líquida. El aumento de la temperatura de sinterización produce el incremento de la relación de aspecto corroborando resultados previos¹²⁹. Los valores de relación de aspecto obtenidos en este trabajo para 6BIT y 8BIT son menores que los encontrados en trabajos previos (Relaciones de aspecto de 4.9 para muestras sinterizadas a 1025°C y de 5.7 para muestras sinterizadas a 1100°C)¹²⁹. Los menores valores de relación de aspecto parecen estar correlacionadas con la presencia de las fases secundarias que limita la densificación. En las muestras preparadas por vía química se ha observado que la relación de aspecto crece rápidamente para temperaturas superiores a la de máxima densificación alcanzándose valores tan altos como 6.2 para muestras sinterizadas a 1150°C .^{102,129} La incorporación en exceso de cationes que ocupan posiciones B de la capa perovskita minimiza la existencia de fase líquida y por tanto los procesos de difusión a través de borde de grano, como han demostrado Jardiel y col.¹⁰² Las diferencias entre las muestras 6BIT y 8BIT parecen pequeñas y la existencia de los poros atrapados en las placas no modifica el hábito de crecimiento de las mismas debido a que no actúan como puntos de anclaje de los bordes de grano.

Tabla 4. 2. Variación en la relación de aspecto (longitud/espesor) medio de las placas con la temperatura de sinterización para las muestras 6BIT y 8BIT.

Temp. Sinterización (°C)	Relación Aspecto	Desviación estándar	Relación Aspecto	Desviación estándar
	6BIT		8BIT	
975	2.1	0.8	2.0	1.3
1025	3.7	2.0	3.4	2.2
1100	4.3	3.8	4.3	3.2

4.5 Espectroscopía Raman

En la **figura 4.15** se observan los espectros Raman y en la **tabla 4.3** se recogen los números de onda de las muestras sinterizadas a 950, 975, 1025 y 1100°C 2h para 6BIT y 8 BIT respectivamente, así como los espectros Raman de los polvos 6BIT y 8BIT como referencia. Se observa una similitud en los números de onda de los espectros, los cuales corresponden con la fase de BIT, existiendo mínimas variaciones en los desplazamientos y en las intensidades. Un aspecto relevante es que la mayor intensidad para los números de onda asociados con la fase amorfa caracterizados como fase amorfa los presenta la muestra 6BIT en concordancia con los aspectos microestructurales destacados en secciones previas. Los modos Raman de ~ 420 , 450 y 620 cm^{-1} con picos débiles señalan la presencia de la fase secundaria rica en bismuto en todas las muestras a diferentes temperaturas de sinterización.

Tabla 4. 3. Números de onda de los espectros Raman de las muestras 6BIT y 8BIT sinterizadas a 950, 975 y 1100°C 2h.

Muestras	Temp. Sint. (°C)	Números de onda (cm^{-1})													
6BIT	950	133	148	189	228	269	330	354	418	452	537	562	616	673	852
	975	140	152	190	230	269	331	353	417	451	539	564	617	678	852
	1100	140	150	188	230	269	330	353	420	452	540	563	619	681	852
8BIT	950	139	150	188	230	270	329	351	421	452	539	561	618	675	852
	975	138	150	189	230	269	332	353	421	452	539	562	620	678	852
	1100	140	152	188	231	270	331	349	417	450	538	561	620	681	853

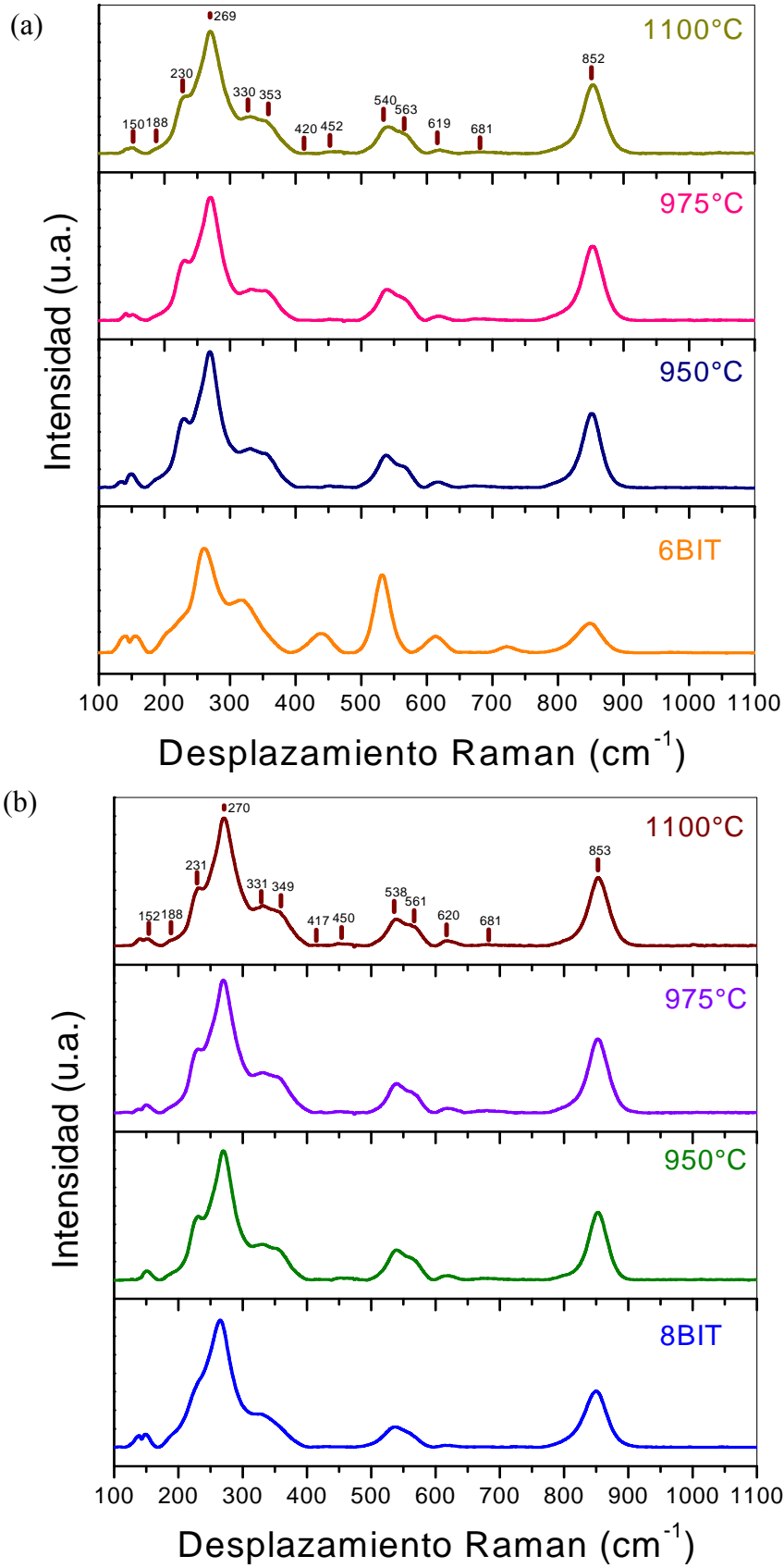


Figura 4. 15. Espectros de Raman de las muestras sinterizadas a 950, 975, 1025 y 1100°C 2h de: a) 6BIT y b) 8BIT.

En general se observa que la presencia de las fases secundarias modifican las propiedades microestructurales del titanato de bismuto. Estas fases retrasan inicialmente la densificación mientras que a mayor temperatura favorecen la densificación al formar fase líquida. Se ha encontrado evidencia de los mecanismos que tienen lugar para el crecimiento de colonias y el crecimiento exagerado de placas. En el mecanismo de crecimiento de colonias la presencia de las fases líquidas promueve el transporte de masa a pesar de la menor curvatura de las placas con planos cristalográficos paralelos. La presencia de la fase líquida es responsable del crecimiento exagerado de placa típico de la estructura BIT, sin embargo involucra un gran número de placas grandes con diferente orientación cristalográfica. Las placas de crecimiento exagerado se caracterizan por poseer poros atrapados durante el crecimiento y poros facetados relacionados con fase amorfa atrapada.

Capítulo 5

PROPIEDADES ELÉCTRICAS, FERROELÉCTRICAS Y PIEZOELÉCTRICAS DEL $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

5. PROPIEDADES ELÉCTRICAS, FERROELÉCTRICAS Y PIEZOELÉCTRICAS DEL $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

5.1 *Propiedades Eléctricas*

5.1.1 Respuesta Dieléctrica

En las **figuras 5.1-5.2** se representa la variación de la constante dieléctrica y del factor de pérdidas dieléctricas con la temperatura, de las muestras 6BIT y 8BIT sinterizadas a 975°C a las frecuencias de 1, 10, 100 kHz y 1MHz.

Se observa un fuerte incremento del valor de la constante dieléctrica con la temperatura, siendo este incremento mayor a frecuencias menores. Se puede distinguir la presencia del máximo correspondiente a la transición de la fase ferroeléctrica a la fase paraeléctrica del BIT^{91,104,132} a temperaturas próximas a 665°C . La presencia de esta transición, señalada por el pico en la respuesta dieléctrica, se distingue aún para bajas frecuencias siendo la reducción relativa del valor de constante dieléctrica de este pico con la frecuencia menor que la observada para el resto de la respuesta. El aumento de la constante dieléctrica con la temperatura se atribuye a la presencia de dos anomalías por debajo de la T_c ^{58,133}: la primera a $T < 400^\circ\text{C}$ y la segunda entre 400 y 650°C . Este tipo de anomalías se han observado tanto en el BIT cerámico como en los monocristales, siendo independientemente del tipo de electrodo y estando presente tanto en el plano *ab* como en el eje *c*. La primera anomalía decrece con el incremento de la frecuencia y las pérdidas dieléctricas asociadas muestran un fenómeno de relajación con picos que se desplazan a mayor temperatura al incrementar la frecuencia. Las pérdidas dieléctricas de los materiales BIT en estudio reproducen dicho comportamiento. Shulman y col.¹³³ en muestras dopadas con niobio encuentran que dicha anomalía disminuye con el dopado, por lo que la relacionan con un proceso de relajación de los oxígenos localizados entre dos posiciones de la capa de bismuto. La segunda anomalía en la respuesta eléctrica también disminuye al aumentar la frecuencia mientras que las pérdidas dieléctricas asociadas no muestran una relajación sino un incremento constante con la temperatura. Kim y col.¹³⁴ sugieren que la segunda anomalía se debe a fluctuaciones en la polarización local por agitación térmica. La incorporación de dopantes donadores también reduce esta anomalía que se asocia con las vacantes de oxígeno que forman parte del salto iónico¹³³. Aunque aún no están definidos los procesos que regulan la

formación de dichas anomalías en el BIT, Takahashi y col.⁴³ demuestran en monocristales que un tratamiento térmico de recocido en oxígeno disminuye sensiblemente las mismas, permitiendo aumentar la polarización remanente del material.

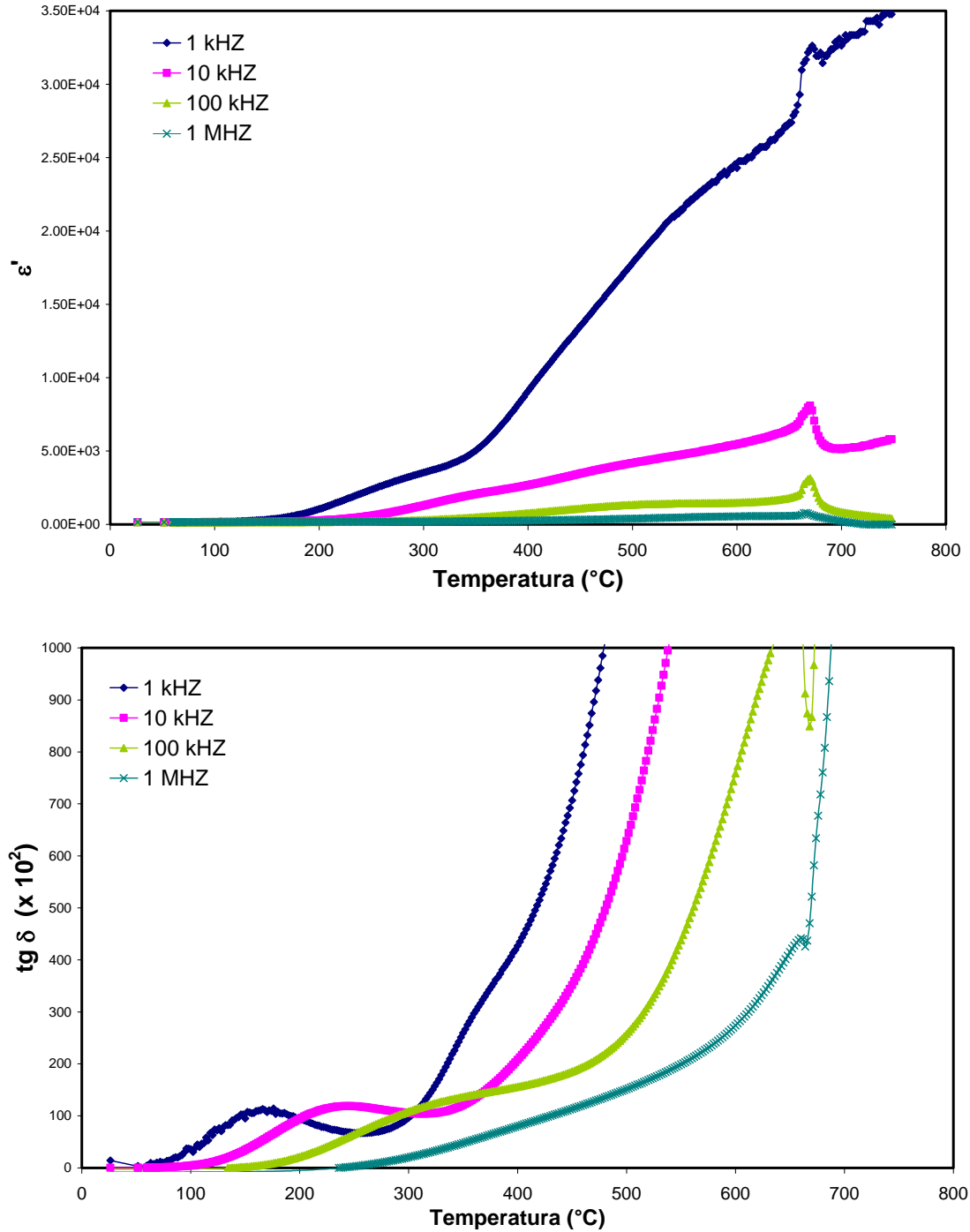


Figura 5. 1. Variación de la constante dieléctrica y de las pérdidas dieléctricas con la temperatura 6BIT sinterizada a 975°C.

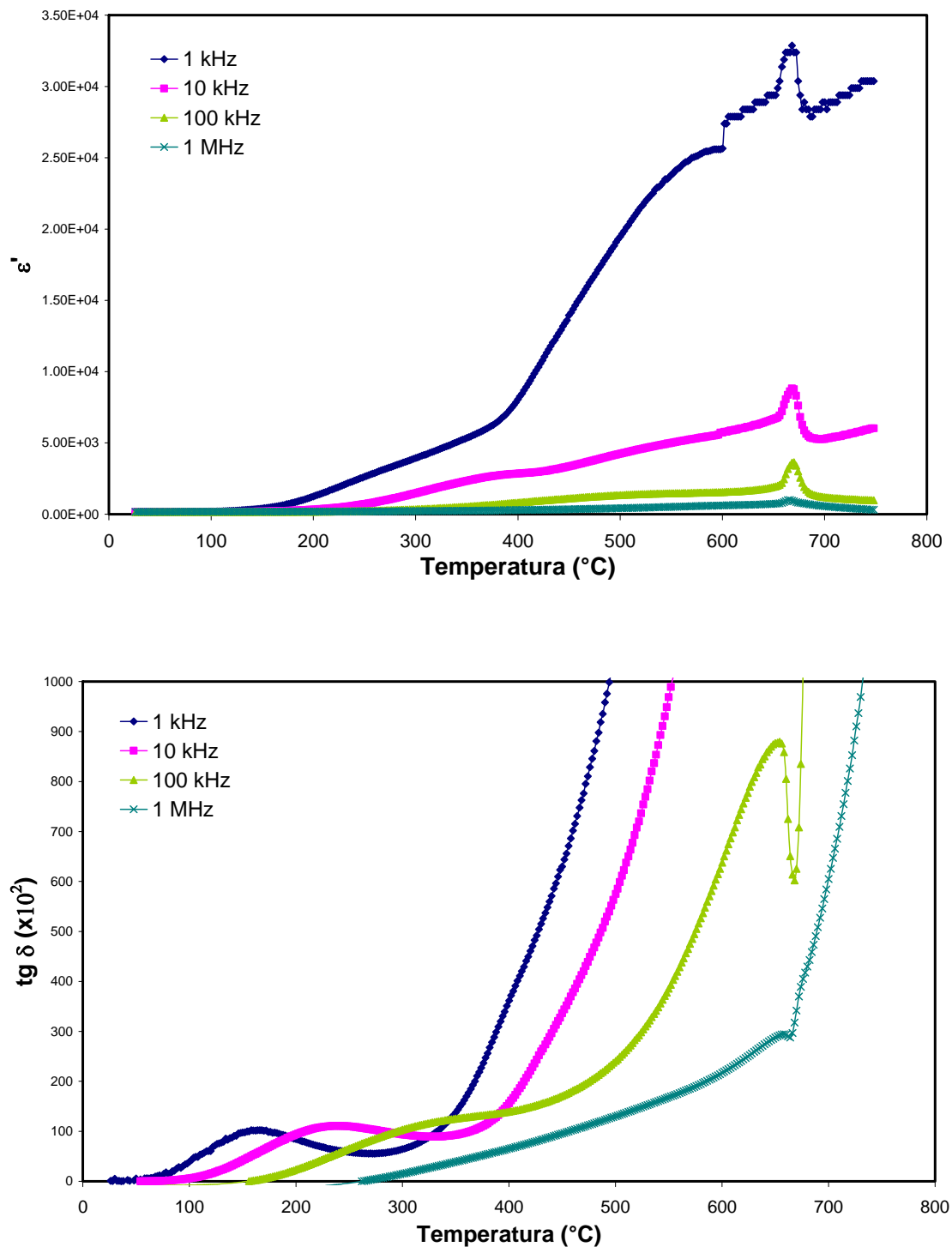


Figura 5. 2. Variación de la constante dieléctrica y de las pérdidas dieléctricas con la temperatura en 8BIT sinterizada a 975°C.

Las muestras de 6BIT y 8BIT sinterizadas a diferentes temperaturas presentan un comportamiento muy similar, encontrándose solo pequeñas diferencias en el valor de la constante dieléctrica para las muestras 6BIT, que es en general menor al correspondiente para las muestras 8BIT (**Tabla 5.1**). Este aspecto puede relacionarse con una mayor presencia de la fase secundaria, al tratarse esta de una fase de menor constante dieléctrica. La constante dieléctrica a temperatura ambiente a 1MHz de la silenita se ha determinado encontrándose un valor de 50 que esta de acuerdo con el valor reportado en la literatura por otros autores^{92,94}. Para el Bi_2O_3 sinterizado el valor obtenido de constante dieléctrica a temperatura ambiente a 1 MHz es de 33, esto es, un valor aún menor. En las muestras de 6BIT la anomalía de mayor temperatura presenta así mismo valores ligeramente más elevados que las muestras de 8BIT que podrían en principio correlacionarse con dicha fase secundaria rica en bismuto y esta a su vez con la formación de las vacantes de oxígeno ocasionadas por la deficiente incorporación de cationes bismuto en los sitios A de la estructura pseudoperovskita. Parece lógico pensar que una mayor presencia de fase rica en bismuto en la fase secundaria implica un defecto de dicho catión en la estructura cristalina. Como se ha visto previamente, la existencia de fases secundarias está asociada con la presencia de modos Raman característicos de octaedros de TiO_6 con estructura de rutilo, esto es octaedros que no interaccionan con cationes de Bi. El incremento de la constante dieléctrica se produce en las anomalías señaladas con un aumento notable de las pérdidas dieléctricas. El hecho de que dichos fenómenos sean máximos para frecuencias bajas y que se hayan asociado con la presencia de defectos en la estructura de Aurivillius parece indicar que este aumento de la constante dieléctrica se debe a la existencia de carga bloqueada en el material en barreras menos conductoras como pudieran ser los bordes de grano o la interfase con el electrodo. Este último aspecto explicaría la reducción posterior del valor de la constante dieléctrica para las muestras sinterizadas a 1100°C , debido al aumento del tamaño de placa y así a una menor densidad de bordes de grano.

Tabla 5. 1. Constantes dieléctricas a temperatura ambiente (1 MHz).

	ϵ' a T.A. (± 5)				
	950°C	975°C	1100°C	750°C	800°C
6BIT	148	154	144		
8BIT	166	170	149		
Bi_2O_3				33	
Silenita					50

En las **figuras 5.3-5.4** se compara la variación de la ϵ' con la temperatura para las muestras 6BIT y 8BIT sinterizadas a 950°C, 975°C y 1100°C a la frecuencia de 1MHz. Se observa tanto variaciones en los valores de T_c como en los valores de la constante dieléctrica. El valor de T_c para las muestras de 950°C es ligeramente menor que el descrito en la literatura^{89,91} (**Tabla 5.2**). El crecimiento de placa produce un aumento del valor de T_c . En las muestras sinterizadas a 1100°C la presencia de crecimiento exagerado de placa produce así mismo un ensanchamiento del pico de T_c . Dado que el crecimiento de placa tiene lugar por la presencia de la fase amorfa rica en bismuto que al formar fase líquida se ve modificada, el aumento de la T_c puede estar relacionado con la incorporación del bismuto de dicha fase en la estructura cristalina, sin embargo este hecho no parece suficiente para reducir las anomalías dieléctricas. Las diferencias en coeficientes de expansión térmica en las diferentes direcciones cristalográficas originarían concentraciones de tensiones en la muestra. Una evidencia de dicha concentración de tensiones se puede observar en la **figura 4.12** que muestra la existencia de las huellas de placas más pequeñas en las placas más grandes. En las estructuras cristalinas tipo Aurivillius se ha demostrado que el valor de la T_c es sensible a la presión, encontrándose una reducción de la misma con el aumento de la presión^{80,135,136} que es dependiente así mismo de la dirección cristalográfica. La existencia de concentraciones de tensiones produciría la aparición de zonas con diferente valor de T_c y por tanto explicaría el ensanchamiento observado para la transición ferro-paraeléctrica.

Tabla 5. 2. Valores de la Temperatura de Curie.

Temperatura de Curie (°C)		
Temp. de sinterización	6BIT	8BIT
950	648	656
975	666	666
1100	664	662

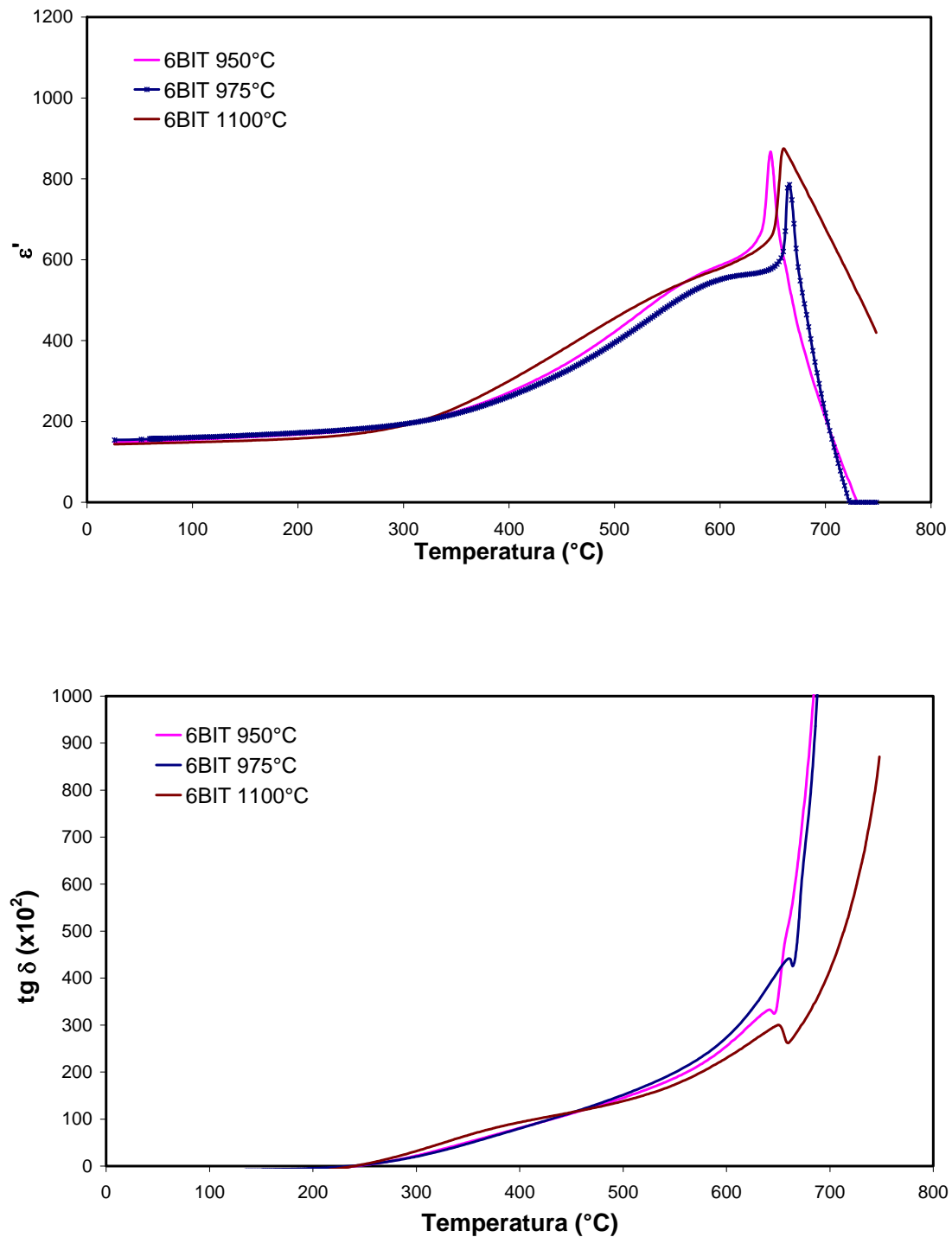


Figura 5. 3. Variación de la constante dieléctrica y de las pérdidas dieléctricas con la temperatura a 1MHZ en 6BIT sinterizada a 950, 975 y 1100°C.

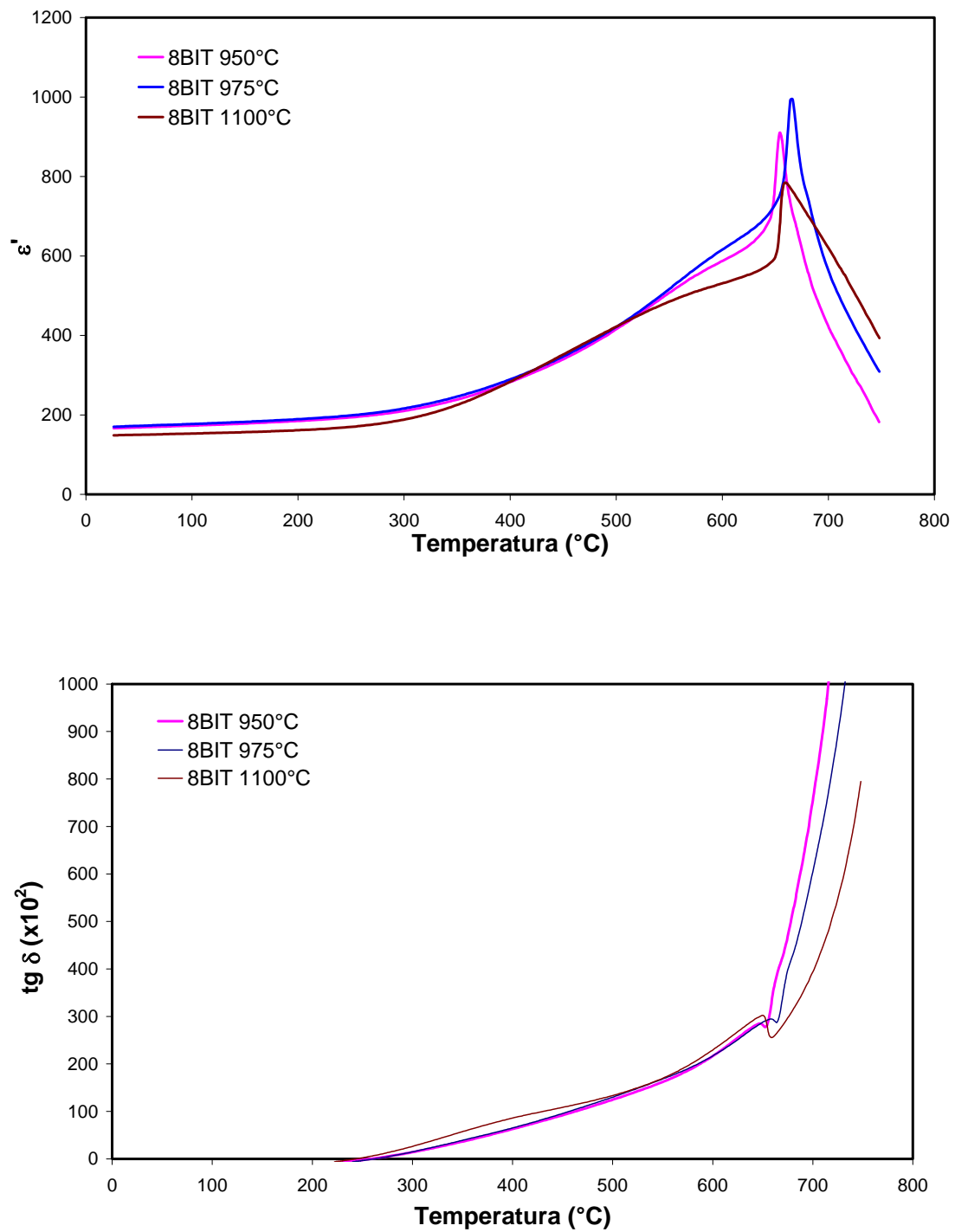


Figura 5. 4. Variación de la constante dieléctrica y de las pérdidas dieléctricas con la temperatura a 1MHZ en 8BIT sinterizada a 950, 975 y 1100°C.

Cuando un material se somete a un campo eléctrico los fenómenos de conducción y polarización ocurren simultáneamente, desencadenando fenómenos asociados a la carga libre (conducción) y la carga ligada (polarización). En un material dieléctrico la disponibilidad de cargas libres es baja, pero bajo la acción de un campo, en la superficie de las partículas se genera una densidad de cargas superficial, que es resultado de la no compensación de las cargas del campo eléctrico con las cargas en la superficie. En las **figuras 5.5-5.6** se representan las gráficas de la parte real de la constante dieléctrica vs frecuencia para las muestras 6BIT 975°C 2h y 8BIT 950, 975 y 1100°C 2h, en el rango de temperaturas de 50 a 750°C. En todos los casos se observa que la constante dieléctrica experimenta una dispersión importante a bajas frecuencias. El aumento de temperatura de sinterización, esto es el crecimiento de placa, produce un aumento de los fenómenos de dispersión a baja frecuencia. Las muestras sinterizadas a partir de 6BIT muestran así mismo una mayor dependencia con éste fenómeno. Esta dependencia se modifica para $T > T_c$.

La dispersión a baja frecuencia (LFD) es generalizada y se ha encontrado en una gran variedad de sistemas, como en el PZT¹³⁷. Esta LFD es una manifestación del fenómeno de relajación Maxwell-Wagner, el cual relaciona la polarización interfacial entre el grano y los electrodos o dentro del mismo material (configuración grano/borde de grano) normalmente granos conductores y límites de grano aislantes. Por lo que se trata de un proceso de combinación de interconexiones resistencia-capacitor¹³⁸. También se observa que al aumentar la frecuencia o el número de oscilaciones del campo eléctrico la capacidad disminuye, esto es debido a que a determinada frecuencia los fenómenos de polarización no siguen el campo eléctrico alterno. En la magnificación de las curvas entre las frecuencias de 10kHz – 1MHz se observa como los valores de constante dieléctrica decaen rápidamente con la frecuencia para $T > T_c$.

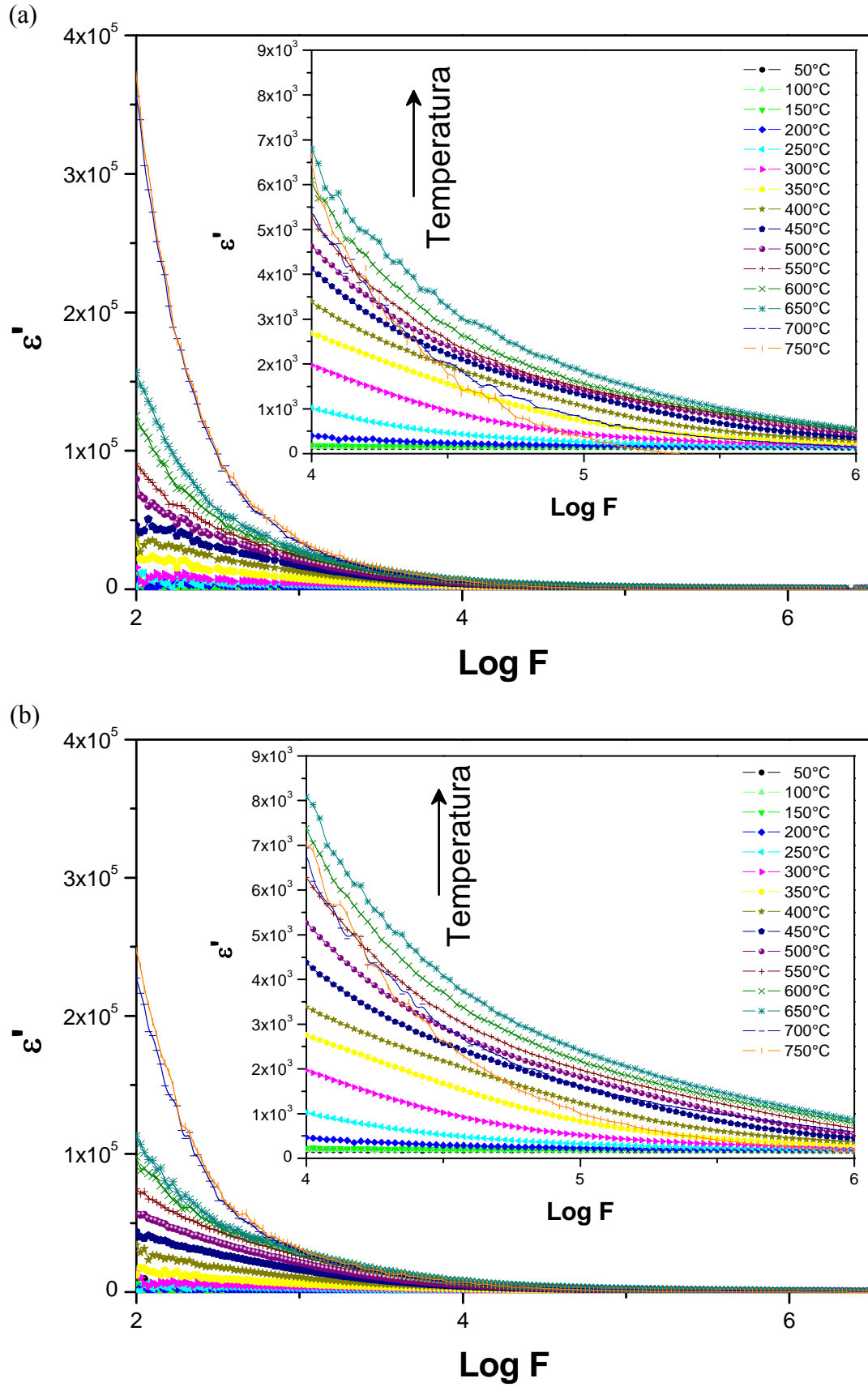


Figura 5. 5. Parte Real de la constante dieléctrica en función de la frecuencia para las muestras sinterizadas a 975°C de a) 6BIT y b) 8BIT

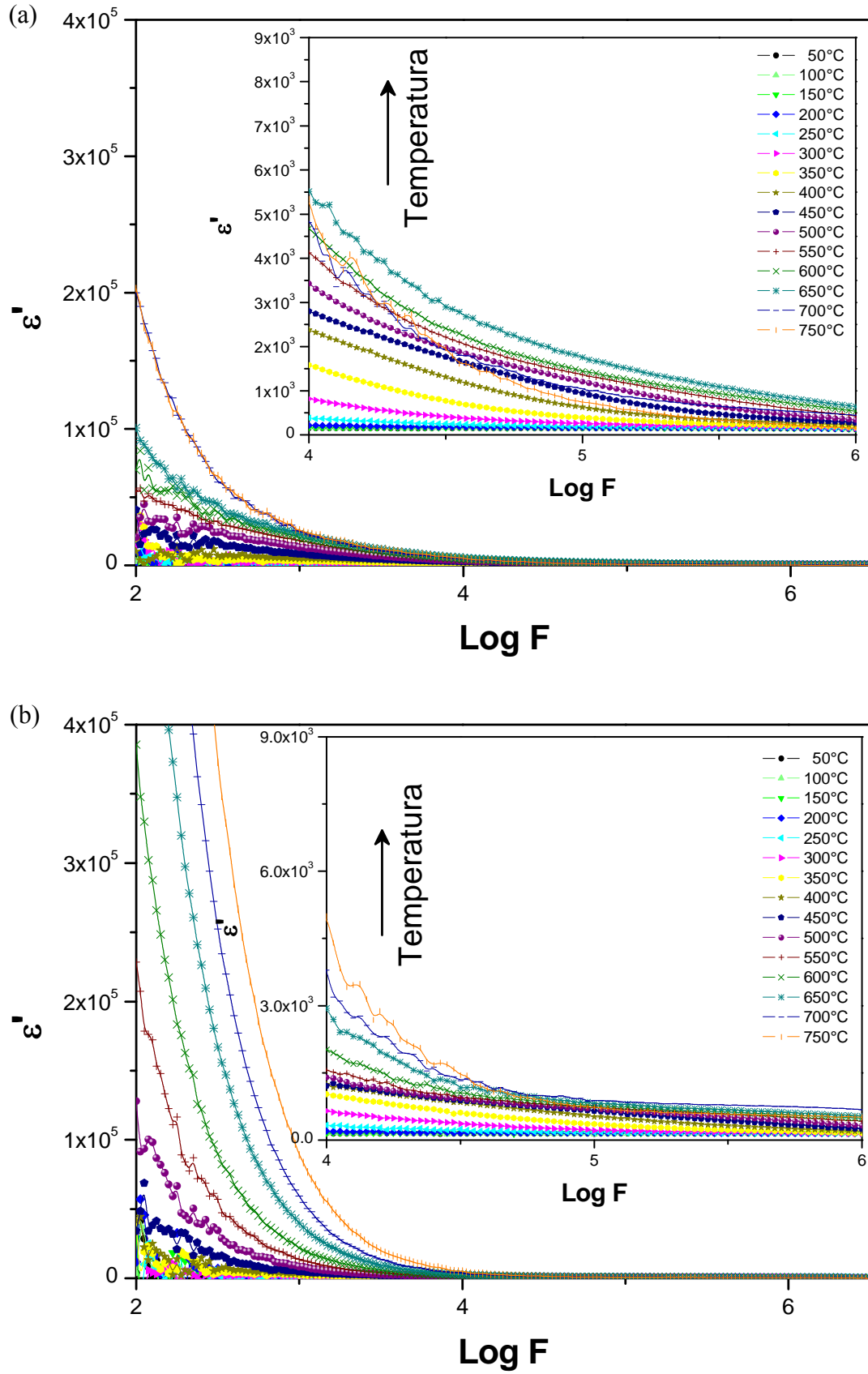


Figura 5. 6. Parte Real de la constante dieléctrica en función de la frecuencia para la muestra 8BIT sinterizadas a: a) 950°C y b) 1100°C.

La mayor dispersión a bajas frecuencias de 6BIT indica que el mayor contenido de fase intergranular aumentaría el valor de la constante dieléctrica a bajas frecuencias provocando un aumento de los defectos complejos originados por las vacantes de oxígeno. Este efecto es así mismo más relevante para temperaturas elevadas de sinterización en 8BIT, **figura 5.6**. El valor de dispersión a baja frecuencia de la constante dieléctrica se modifica al variar la naturaleza de la fase secundaria. Como se mencionó anteriormente, la fase secundaria evoluciona de una fase amorfa a una fase localizada tanto en borde de grano como en el interior de las placas de mayor tamaño. Macedo y col.¹³⁹ encontraron que la constante dieléctrica a 550°C en el intervalo de frecuencias de 10 Hz a 10^3 Hz está dominada por el término conductivo y puede atribuirse a la localización de la carga en bordes de grano. En la **figura 5.7** se comparan las curvas de constante dieléctrica vs frecuencia a la temperatura de 550°C para las muestras 6BIT y 8BIT sinterizadas a 975°C . En la región de baja frecuencia los valores más elevados se dan para las muestras de 6BIT, mientras que las muestras 8BIT presentan mayores valores de permitividad a mayor frecuencia, lo que indicaría que la fase secundaria que es más relevante para las muestras de 6BIT esta en el origen de esta respuesta.

Para determinar la fiabilidad en la medida de los valores de la T_c se comparan con datos del análisis térmicos diferenciales de las muestras sinterizadas molidas en polvo. El estudio térmico se realizó en muestras 6BIT sinterizadas 950 , 975 y 1100°C , **figura 5.8**. En todas las temperaturas de sinterización se produce un pico endotérmico característico de la transición ferro-paraeléctrica del BIT localizado en 669 , 670 y 667°C , respectivamente. Teniendo en cuenta el área correspondiente a cada pico endotérmico parametrizada por unidad de masa, esta disminuye con el crecimiento exagerado de placa, **tabla 5.3**. La mayor discrepancia con las medidas eléctricas se observa para la T_c de la muestra 6BIT sinterizada a 950°C .

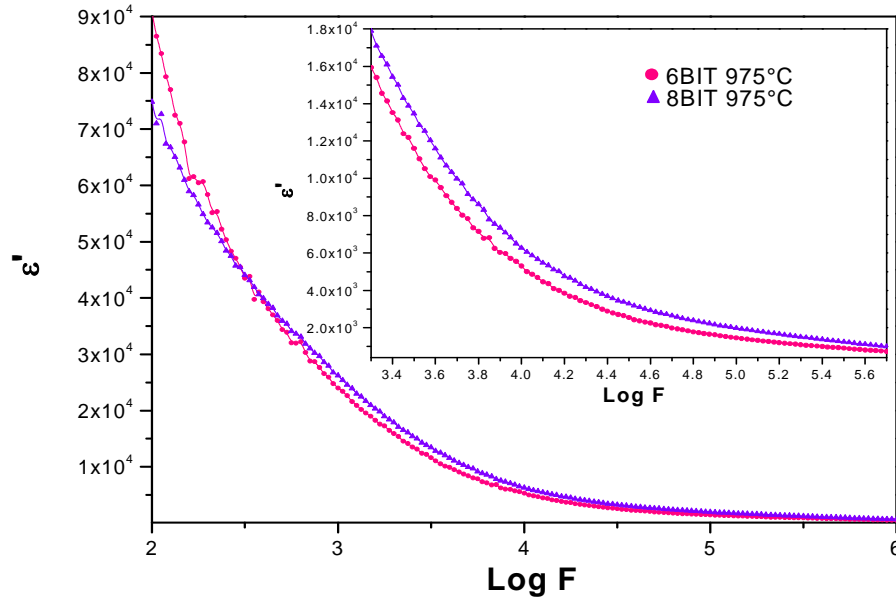


Figura 5. 7. Parte Real de la constante dieléctrica en función de la frecuencia para las muestras 6BIT y 8BIT sinterizadas 975°C 2h a la temperatura de 550°C.

Un estudio de la evolución de la capacidad vs temperatura se realizó en los polvos de síntesis 8BIT, prensadas isostáticamente en discos con espesores de 0.5mm. Emplendo láminas de platino como electrodos los discos se introdujeron en el portamuestras de caracterización dieléctrica para evaluar la evolución de la capacidad con la temperatura. Los resultados se muestran en la **figura 5.9**. Debido a la ligera presión que ejerce el muelle del portamuestras y a la contracción que se produce en los polvos por la agitación térmica no es posible una medida parametrizada. El valor de capacidad a temperatura ambiente es de 9 nF alcanzando una capacidad de 24.5 nF a la temperatura de transición, que en este caso se presenta a 672°C (zona ampliada de la curva). Al comparar este valor con los valores de ATD de los polvos de síntesis de 8BIT se observa una pequeña diferencia inferior a 5°C, con lo cual se puede concluir que los valores de temperatura obtenidos en el equipo de impedancia son similares a los obtenidos por ATD. La máxima diferencia encontrada para la muestra de menor temperatura de sinterización, puede estar relacionada con los parámetros que caracterizan dicha muestra que son un menor tamaño de placa y con una mayor tensión en los cristales ferroeléctricos, que provoque la disminución de la temperatura de transición de fase o la mayor presencia de fase secundaria que indique una composición diferente del cristal. Sin embargo, por ATD las temperaturas son prácticamente

idénticas apuntando a la hipótesis de tensión interna como la causa de la menor T_c en las muestras cerámicas.

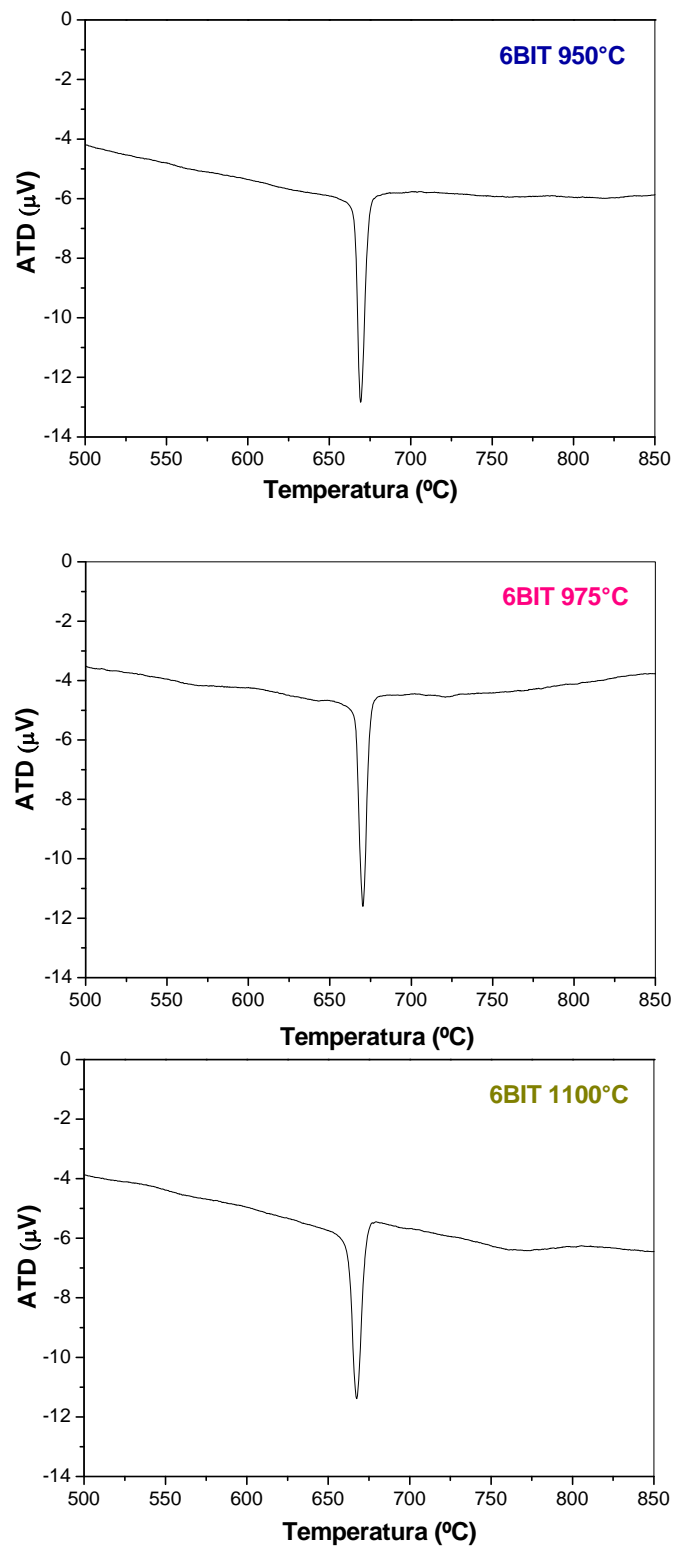


Figura 5. 8. ATD de muestras 6BIT sinterizadas a: 950 $^{\circ}\text{C}$, 975 $^{\circ}\text{C}$ y 1100 $^{\circ}\text{C}$.

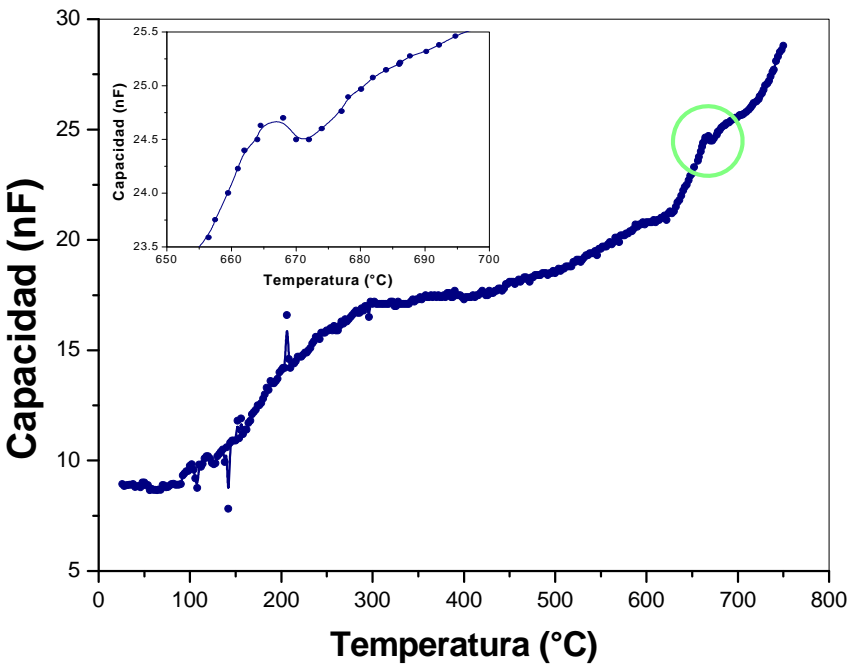


Figura 5. 9. Evolución de la capacidad dieléctrica con la temperatura de los polvos de síntesis 8BIT.

Tabla 5. 3. Valores del área bajo la curva de los picos endotérmicos de las muestras 6BIT.

Muestra	Área Curva ($\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$)	Temperatura mínima	Máxima variación respecto a la línea base
6BIT 950°C	2.26 ± 0.05	669	6.9
6BIT 975°C	2.27 ± 0.05	670	7.1
6BIT 1100°C	1.99 ± 0.05	667	5.9

5.1.2 Análisis de la Conductividad Eléctrica.

El análisis mediante espectroscopía de impedancia en función de la temperatura permite determinar los valores de la conductividad y correlacionarlos con los aspectos microestructurales de los materiales cerámicos. Un material policristalino está constituido por granos cristalinos diferenciados por los bordes de grano. El comportamiento eléctrico global debe manifestarse en una sucesión de semicírculos asociados con cada una de las partes constituyentes (fases cristalinas, interfases de borde de grano, interfase electrodo-muestra, etc.), que a su vez equivalen a la asociación en serie de circuitos conectados que constan de una resistencia y un condensador generalmente en paralelo¹⁴⁰. El análisis de espectroscopía de impedancia sugiere que las medidas experimentales se grafiquen en un plano complejo de impedancia Z'' vs Z' , a modo de ejemplo la **figura 5.10** recoge la representación esquemática de la medida experimental y el circuito equivalente empleado para el ajuste de los tres tipos de arcos característicos encontrados en este trabajo, estos son: a) tres arcos, b) dos arcos y c) un arco. En la representación cada punto corresponde a una frecuencia y dichas curvas se realizaron a varias temperaturas. Al ajustar los arcos de impedancia el primer circuito o semicírculo se atribuye al interior de grano o grano, ya que se presenta a altas frecuencias y los dos restantes serán atribuidos a Borde de Grano 1 (BG1) para frecuencias medias y Borde de Grano 2 (BG2) para la zona de baja frecuencia. El ajuste de los arcos de impedancia realizado se señala en la **figura 5.10** con una línea punteada. En todas las muestras se observó la existencia de una separación entre el origen y el primer semicírculo del interior de grano. Dicha separación se asocia con una resistencia pura representada por R_{NZ} . La intersección de cada uno de los circuitos con el eje real de la impedancia, Z' , determina el valor de la resistencia para el circuito. El eje imaginario de la impedancia, Z'' , proporciona información adicional de la componente capacitiva. En el punto máximo del semicírculo se satisface la relación $\omega_{\max} RC = 2\pi f_{\max} RC = 1$.

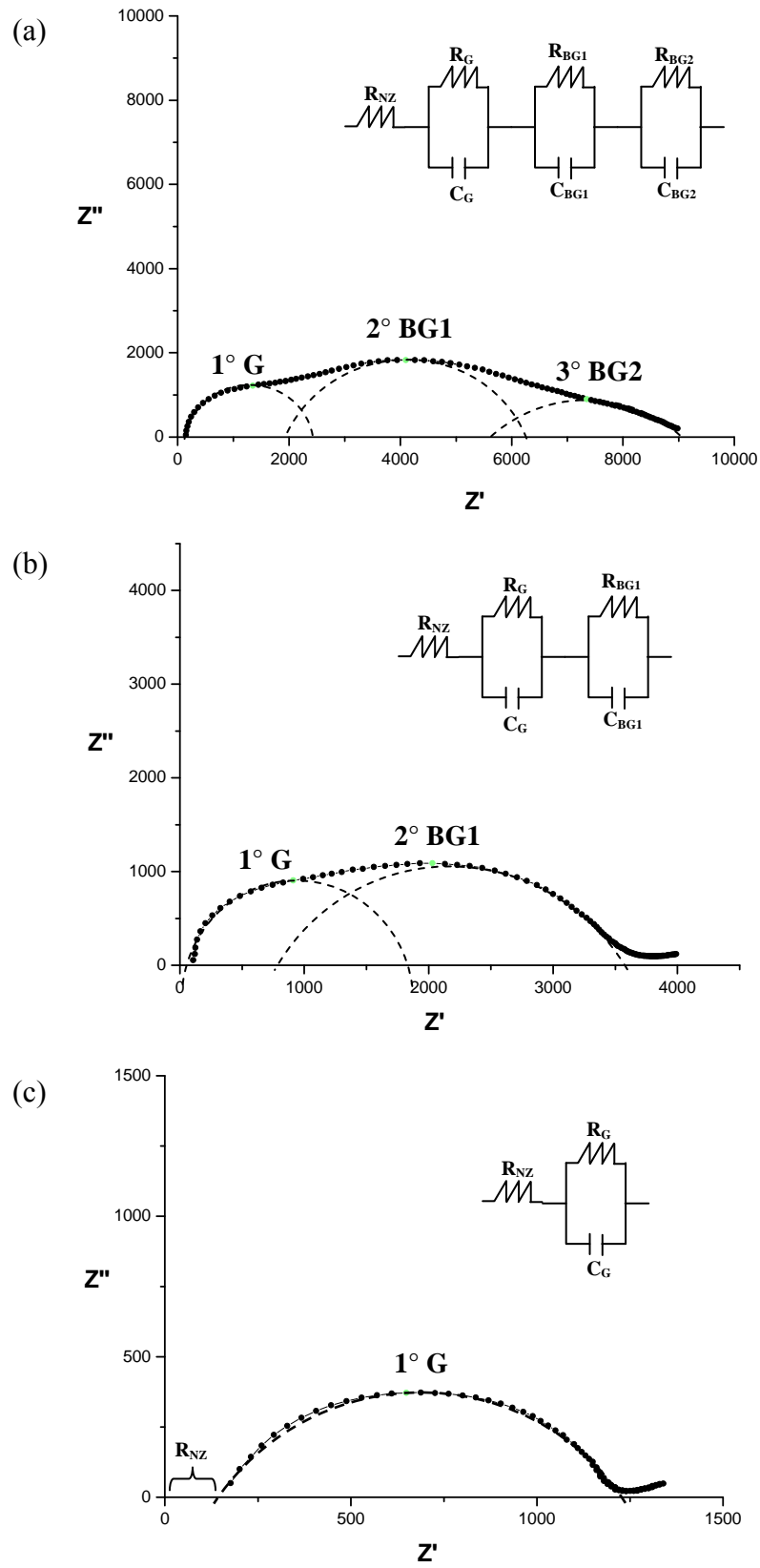


Figura 5. 10. Arcos de impedancia de las muestras de 6BIT sinterizadas: a) 950°C 2h y b) 1100°C 2h medidas a 500°C y c) 1100°C 2h medida a 600°C .

En trabajos previos^{134,139,141} se ha caracterizado la respuesta en impedancia en el titanato de bismuto tanto en monocristales como en materiales cerámicos, presentando importantes discrepancias. Kim y col.¹³⁴ establecen la presencia de dos semicírculos en monocristales para medidas en el eje c a temperaturas $T < T_c$. Cerca de la temperatura T_c se presenta un ensanchamiento del arco y para temperaturas $T > T_c$ solo se observa un semicírculo. Huanosta y col.¹⁴¹ se basan en un modelo consistente en que cada placa tiene una estructura laminar constituida por el apilamiento de planos cristalinos e interpretan que los dos semicírculos hallados se corresponden con los planos cristalinos y los límites entre los elementos laminares respectivamente. En cambio Macedo y col.¹³⁹ determinan para ese rango de temperaturas la existencia de tres semicírculos en un material cerámico y empleando el modelo de pared de ladrillo “brick-layer” obtienen un circuito equivalente que consiste en una combinación en serie de circuitos de una resistencia y un elemento de fase constante (CPE) en paralelo y así sustituyen el elemento capacitivo por dicho elemento de fase constante. Para temperaturas superiores a la T_c observan la presencia de los tres semicírculos.

En las **figuras 5.11** se representan comparativamente los diagramas de impedancia de las muestras de 6BIT y 8BIT sinterizadas a las temperaturas de 950, 975 y 1100°C. En base a un examen visual, tal como recomiendan Irvine y col.¹⁴², se determinó que las muestras sinterizadas a 950 y 975°C, independientemente de que sean 6BIT u 8BIT, presentan tres semicírculos de impedancia y por lo tanto se corresponden con tres contribuciones en el circuito equivalente. En cambio, las muestras sinterizadas a 1100°C solo presentan dos contribuciones o semicírculos.

En las muestras que presentan 3 semicírculos a temperaturas $< 420^\circ\text{C}$, el semicírculo de mayor frecuencia asociado al interior de grano es el que presenta una menor resistencia. Confirmando la naturaleza más resistiva de los bordes de grano y/o de la fase secundaria localizada en borde de grano que en principio se podría asociar con la región electroactivas en BG2.

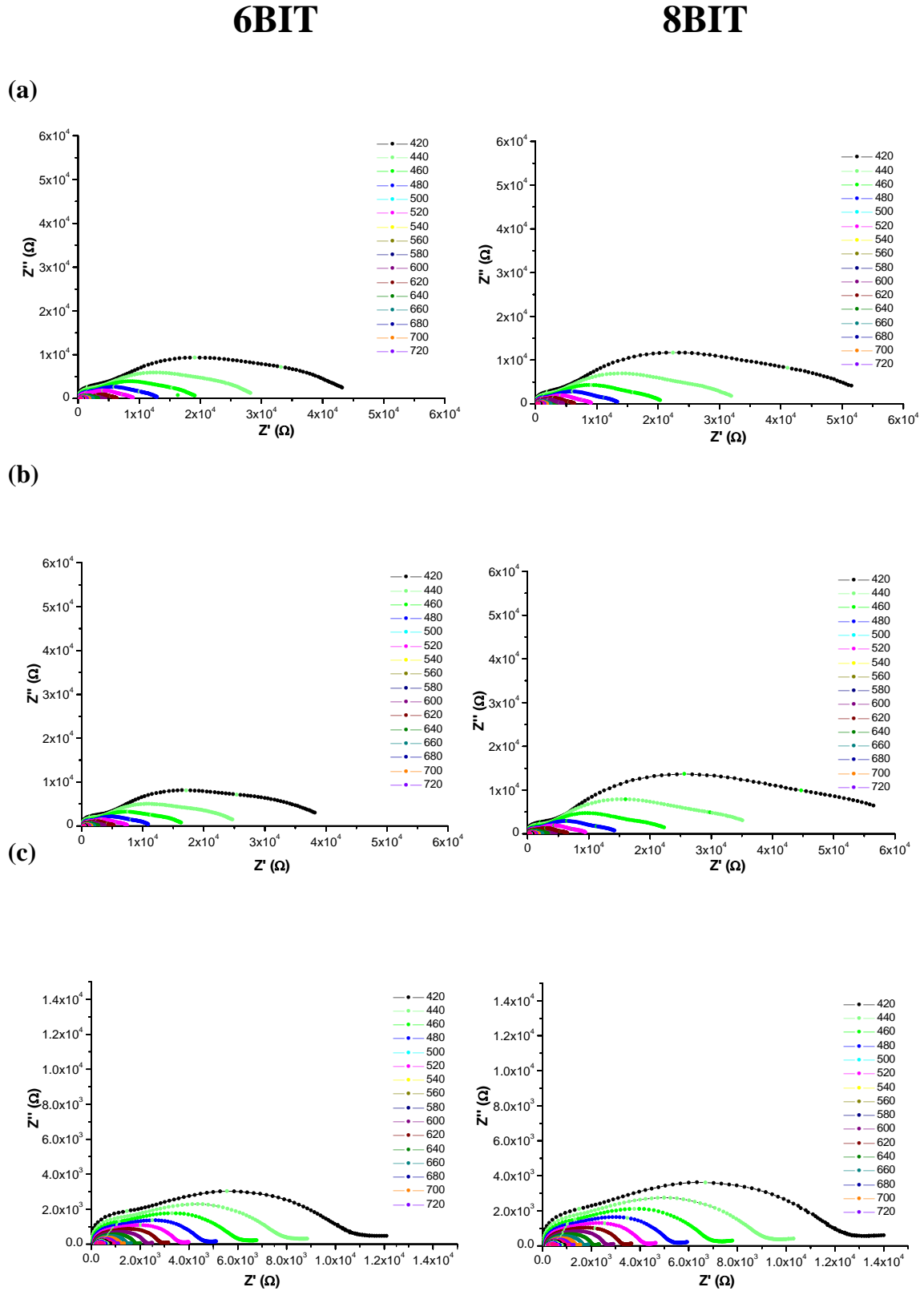


Figura 5. 11. Arcos de impedancia de las muestras de 6BIT y 8BIT sinterizadas 2h a: a) 950°C, b) 975°C y c) 1100°C.

En general, el comportamiento que se observa es que al aumentar la frecuencia el BIT se hace más conductor como corresponde a un material policristalino de naturaleza semiconductor. Los arcos obtenidos son claros para temperaturas inferiores a 600°C , no estando claramente definidos para temperaturas cercanas a la T_c . A $T > T_c$ se optó por considerar una única región electroactiva. La resistividad de interior de grano domina el comportamiento resistivo del material con la presencia de un único arco de impedancia.

Con la finalidad de obtener una mejor definición de las contribuciones electroactivas se procedió a la representación de las curvas con el modelo de Debye^{143,144}. El pico de Debye en Z'' y M'' está descrito por:

$$Z'' = R \left[\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (5.1)$$

$$M'' = \frac{\varepsilon_0}{C} \left[\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (5.2)$$

Las magnitudes de M''_{\max} y Z''_{\max} están dados por:

$$Z''_{\max} = \frac{R}{2} \quad (5.3)$$

$$M''_{\max} = \frac{\varepsilon_0}{2C} \quad (5.4)$$

En la práctica las regiones más capacitivas del interior de grano se caracterizan empleando M'' mientras que las regiones más resistivas, bordes de grano se caracterizan empleando Z'' .

En la **figura 5.12** se observan los espectros de las curvas de Z'' y M'' frente a la frecuencia para las muestras de 6BIT y 8BIT sinterizadas a 950, 975 y 1100°C. En las muestras sinterizadas a 950 y 975°C se definen por deconvolución tres picos de Z'' , tanto en 6BIT como en 8BIT. Para las muestras de 6BIT y 8BIT a 1100°C solo se definen dos picos de Z'' . Confirmando la representación efectuada mediante arcos de impedancia. En todos los casos se observa un único pico de M'' a altas frecuencias. En general, tanto los picos de Z'' como los de M'' se desplazan a mayores frecuencias con el aumento de la temperatura. Estos desplazamientos en los valores de M'' máximos están comprendidos en el rango de ~0.8-5.2 MHz en función de la temperatura. Un pico ideal de Debye, que corresponde a un único proceso de relajación dieléctrica, presentará una semianchura de 1.14 décadas. Debido a que no es usual obtener dicho valor, los circuitos RC pueden calcularse adecuadamente para valores de semianchuras inferiores a 1.5 décadas. Los valores de la semianchura determinados para las muestras en estudio, **tabla 5.4**, son <1.3 décadas, correspondiendo con el comportamiento de un dieléctrico. Los valores marcados en azul son valores extrapolados ya que no se visualiza el máximo de la curva. Los valores de los máximos de Z'' se encuentran situados a ~2 kHz, 100 kHz y 2 MHz. La frecuencia correspondiente al máximo de Z'' se incrementa con la temperatura. Este incremento es mayor para los máximos de frecuencias bajas y medias, así como para placas de menor tamaño, cambiando desde 6 kHz a 1.4 MHz para $T > 640^\circ\text{C}$ y para tamaños de placa grandes desde 145 kHz a 2.63 MHz. En cambio la frecuencia del máximo de Z'' para las regiones electroactivas de altas frecuencias aumenta muy ligeramente con la temperatura.

Al igual que hubo dificultad para la identificación de las regiones electroactivas en los arcos, en los picos de Z'' vs frecuencia ocurre lo mismo. En la **figura 5.13** se puede observar una magnificación de la zona de alta frecuencia. Al aumentar la temperatura se produce la disminución de los picos más resistivos para dar lugar a un único pico a alta temperatura, con lo cual se corroborará que a $T > T_c$ solo existe una única contribución¹³⁹. Tanto la representación de los arcos como las curvas de Z'' confirman que en los materiales se obtienen 3 regiones electroactivas a $T < T_c$ que contribuyen a la respuesta eléctrica, estas regiones están englobadas en las partes más resistivas del material.

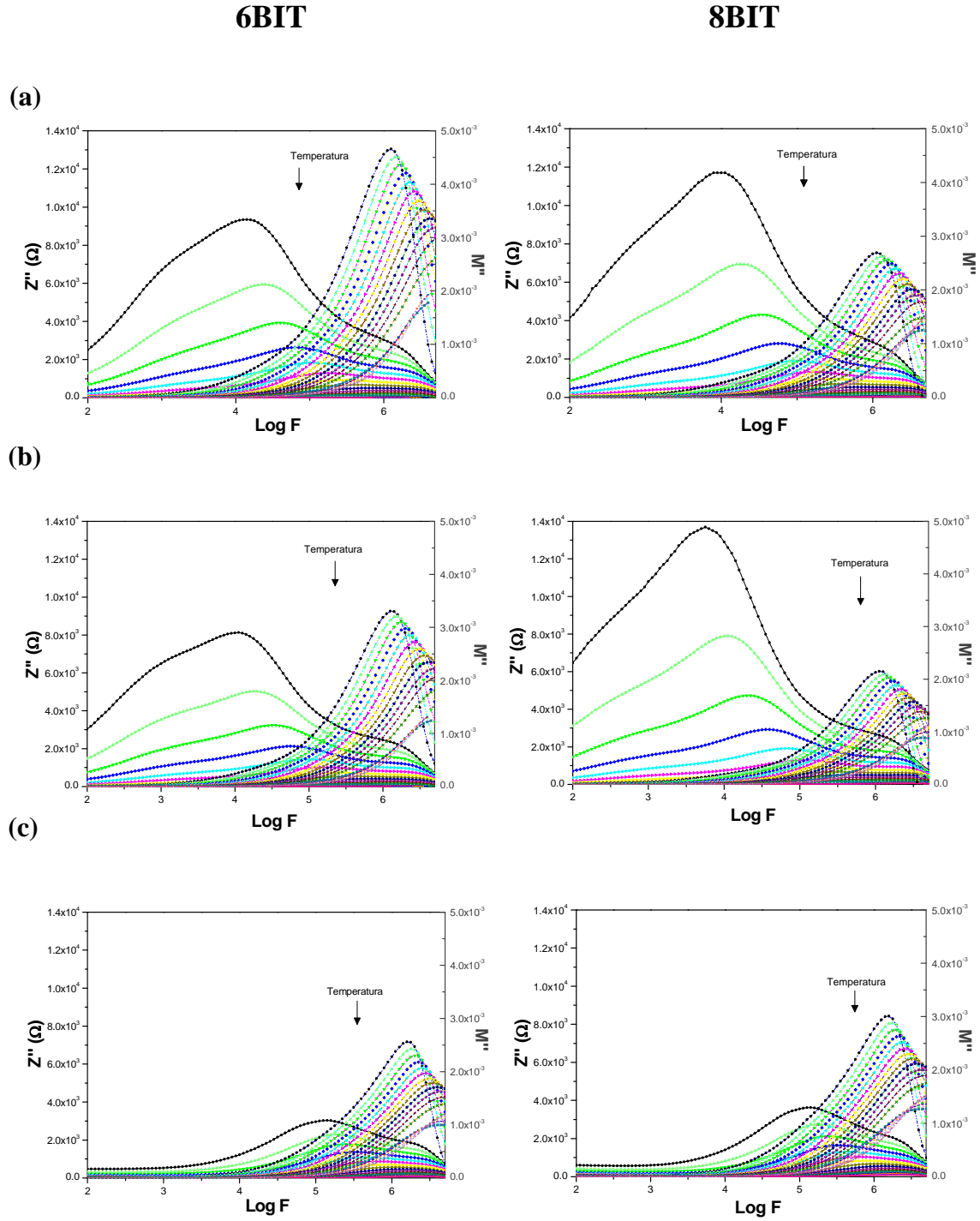


Figura 5. 12. Curva Debye de las muestras de 6BIT y 8BIT sinterizadas a: a) 950°C, b) 975°C y c) 1100°C.

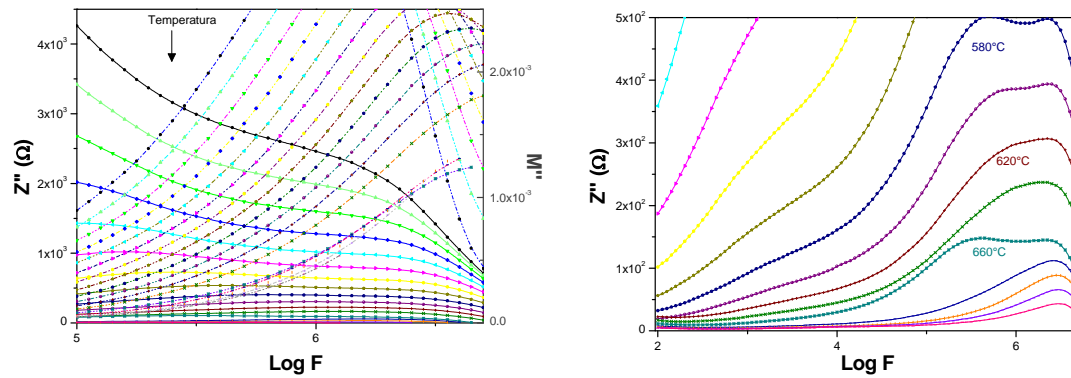


Figura 5. 13. Ampliación de las Curvas Debye de las muestras: a) 6BIT 975°C y b) 8BIT 975°C.

Tabla 5. 4. Semianchura del pico Debye M'' .

	6BIT			8BIT		
	950°C	975°C	1100°C	950°C	975°C	1100°C
Temp. (°C)						
420	1.01	0.98	0.99	1.10	1.04	1.07
440	1.03	1.01	1.08	0.96	0.93	1.15
460	1.09	1.07	1.20	0.99	0.98	1.26
480	1.18	1.15	1.23	1.05	0.92	1.27
500	1.28	1.19	1.25	1.14	0.98	1.29
520	1.25	1.20	1.26	1.19	1.09	1.29
540	1.24	1.20	1.25	1.20	1.11	1.28
560	1.22	1.19	1.23	1.20	1.13	1.25
580	1.20	1.16	1.21	1.18	1.13	1.22
600	1.16	1.14	1.17	1.16	1.12	1.19
620	1.12	1.10	1.14	1.13	1.11	1.16
640	1.09	1.08	1.12	1.13	1.10	1.14
660	0.99	1.00	1.14	1.02	1.06	1.16
680	0.91	0.92	1.09	0.98	0.98	1.11
700	0.84	0.86	1.04	0.93	0.94	1.06
720	0.79	0.80	1.00	0.89	0.91	1.01
740			0.93	0.84	0.88	0.94

De acuerdo a los datos obtenidos se realizaron los cálculos de resistencia y capacidad de cada región electroactiva, los cuales se recogen en la **tabla 5.5**. Solo se han tenido en cuenta los valores de los arcos que se pudieron resolver adecuadamente ya que como se mencionó a determinadas temperaturas presentan solapamientos. Los valores de capacidades son similares para las distintas muestras tanto en la región electroactiva de interior de grano como la BG1, mientras que para BG2 se obtienen capacidades mayores, aspecto que señala la diferente naturaleza de dicha región. Observando para cada región electroactiva, en cada una de las muestras, que al incrementar la temperatura disminuye su resistencia como se espera en este tipo de materiales.

El valor de R_{NZ} muestra una clara dependencia con la temperatura. Para determinar la naturaleza de este fenómeno se procedió a verificar la resistencia del portamuestras empleado, R_E . En la **figura 5.14** se muestra la medida experimental de la variación de R_E con la temperatura. Se puede observar un comportamiento lineal, al aumentar la temperatura la resistencia del portamuestras aumenta como corresponde a un comportamiento de conducción metálica.

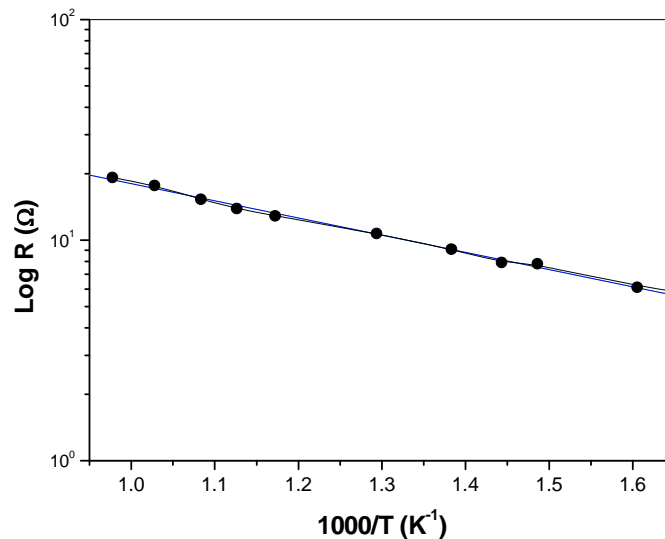


Figura 5. 14. Resistencia del portamuestras, R_E obtenida en función de la temperatura.

Tabla 5. 5. Cálculos de las capacidades dieléctricas a diferentes frecuencias pertenecientes a la región del interior de Grano, BG1 y BG2, respectivamente.

Interior de Grano

6BIT 950°C				8BIT 950°C			6BIT 975°C			8BIT 975°C			6BIT 1100°C			8BIT 1100°C		
Temp °C	C (F)	fo (Hz)	R (Ω)	C (F)	fo (Hz)	R (Ω)	C (F)	fo (Hz)	R (Ω)	C (F)	fo (Hz)	R (Ω)	C (F)	fo (Hz)	R (Ω)	C (F)	fo (Hz)	R (Ω)
420	1.41E-10	1.58E+06	4.49E+03	2.03E-10	1.12E+06	4.39E+03	1.71E-10	1.58E+06	3.69E+03	2.30E-11	1.00E+07	4.35E+03	2.25E-10	1.58E+06	2.81E+03	1.93E-10	1.58E+06	3.28E+03
440	1.34E-10	2.00E+06	3.74E+03	1.54E-10	2.00E+06	3.26E+03	1.97E-10	1.58E+06	3.20E+03	2.42E-10	1.26E+06	3.28E+03	2.51E-10	1.58E+06	2.52E+03	2.14E-10	1.58E+06	2.95E+03
460	2.22E-10	1.26E+06	3.58E+03	2.31E-10	1.41E+06	3.06E+03	2.35E-10	1.41E+06	3.01E+03	2.39E-10	1.58E+06	2.64E+03	2.45E-10	1.78E+06	2.29E+03	2.34E-10	1.58E+06	2.69E+03
480	2.35E-10	1.41E+06	3.01E+03	2.40E-10	1.58E+06	2.62E+03	2.56E-10	1.58E+06	2.47E+03	2.52E-10	1.78E+06	2.24E+03	2.68E-10	1.78E+06	2.10E+03	2.17E-10	2.00E+06	2.31E+03
500	2.39E-10	1.58E+06	2.64E+03	2.73E-10	1.58E+06	2.31E+03	2.62E-10	1.78E+06	2.15E+03	2.86E-10	1.78E+06	1.97E+03	2.76E-10	2.00E+06	1.82E+03	2.35E-10	2.00E+06	2.13E+03
520	2.54E-10	1.78E+06	2.22E+03	2.55E-10	2.00E+06	1.97E+03	3.08E-10	1.78E+06	1.83E+03	3.00E-10	2.00E+06	1.67E+03	2.98E-10	2.00E+06	1.68E+03	2.55E-10	2.00E+06	1.96E+03
540	3.17E-10	1.58E+06	1.99E+03	3.20E-10	1.78E+06	1.76E+03	3.49E-10	1.78E+06	1.61E+03	3.03E-10	2.24E+06	1.48E+03	3.25E-10	2.00E+06	1.54E+03	2.77E-10	2.00E+06	1.81E+03
560	3.63E-10	1.58E+06	1.74E+03	3.24E-10	2.00E+06	1.55E+03	3.88E-10	1.78E+06	1.45E+03	3.42E-10	2.24E+06	1.31E+03	3.53E-10	2.00E+06	1.42E+03	3.38E-10	1.78E+06	1.66E+03
580	4.04E-10	1.58E+06	1.56E+03	3.66E-10	2.00E+06	1.37E+03	4.91E-10	1.58E+06	1.28E+03	3.44E-10	2.51E+06	1.16E+03	4.35E-10	1.78E+06	1.29E+03	3.78E-10	1.78E+06	1.49E+03
600	5.26E-10	1.41E+06	1.35E+03	4.09E-10	2.00E+06	1.22E+03	6.20E-10	1.41E+06	1.14E+03	3.87E-10	2.51E+06	1.03E+03	4.84E-10	1.78E+06	1.16E+03	4.76E-10	1.58E+06	1.33E+03
620	6.87E-10	1.26E+06	1.16E+03	5.28E-10	1.78E+06	1.06E+03	7.25E-10	1.41E+06	9.76E+02	4.41E-10	2.51E+06	9.03E+02	5.64E-10	1.78E+06	9.98E+02	4.87E-10	1.78E+06	1.15E+03
640	8.32E-10	1.26E+06	9.55E+02	6.91E-10	1.58E+06	9.13E+02	9.67E-10	1.26E+06	8.22E+02	5.56E-10	2.24E+06	8.03E+02	6.59E-10	1.78E+06	8.53E+02	5.65E-10	1.78E+06	9.95E+02
660	1.22E-09	1.26E+06	6.51E+02	7.46E-10	2.24E+06	5.99E+02	1.53E-09	1.12E+06	5.84E+02	8.06E-10	2.24E+06	5.54E+02	8.75E-10	1.58E+06	7.21E+02	7.42E-10	1.58E+06	8.51E+02
680	1.17E-09	1.58E+06	5.38E+02	8.06E-10	2.24E+06	5.55E+02	1.34E-09	1.58E+06	4.70E+02	8.08E-10	2.51E+06	4.93E+02	8.76E-10	1.78E+06	6.42E+02	7.67E-10	1.78E+06	7.33E+02
700	1.33E-09	1.58E+06	4.74E+02	7.74E-10	2.51E+06	5.14E+02	1.51E-09	1.58E+06	4.18E+02	7.68E-10	2.82E+06	4.62E+02	8.90E-10	2.00E+06	5.63E+02	7.84E-10	2.00E+06	6.40E+02
720	2.64E-09	8.91E+05	4.25E+02	8.59E-10	2.51E+06	4.63E+02	2.40E-09	1.12E+06	3.72E+02	8.18E-10	2.82E+06	4.34E+02	8.58E-10	2.24E+06	5.21E+02	7.89E-10	2.24E+06	5.66E+02
740	9.27E-09	2.82E+05	3.83E+02	1.06E-09	2.24E+06	4.22E+02	4.48E-09	5.01E+05	4.46E+02	8.20E-10	3.16E+06	3.86E+02	9.83E-10	2.24E+06	4.54E+02	8.00E-10	2.51E+06	4.98E+02

Borde de Grano 1

6BIT 950°C				8BIT 950°C			6BIT 975°C			8BIT 975°C			6BIT 1100°C			8BIT 1100°C		
Temp °C	C (F)	fo (Hz)	R (W)	C (F)	fo (Hz)	R (W)	C (F)	fo (Hz)	R (W)	C (F)	fo (Hz)	R (W)	C (F)	fo (Hz)	R (W)	C (F)	fo (Hz)	R (W)
420	2.02E-09	1.41E+04	3.50E+04	2.41E-09	1.00E+04	4.15E+04	3.23E-09	1.00E+04	3.09E+04	3.80E-09	5.62E+03	4.69E+04	6.59E-10	1.41E+05	1.07E+04	6.44E-10	1.26E+05	1.23E+04
440	1.83E-09	2.24E+04	2.44E+04	2.14E-09	1.78E+04	2.63E+04	2.76E-09	1.78E+04	2.04E+04	3.42E-09	1.00E+04	2.93E+04	6.35E-10	2.00E+05	7.89E+03	6.16E-10	1.78E+05	9.13E+03
460	1.74E-09	3.55E+04	1.62E+04	1.90E-09	3.16E+04	1.67E+04	2.56E-09	2.82E+04	1.38E+04	2.84E-09	2.00E+04	1.77E+04	6.70E-10	2.51E+05	5.94E+03	5.87E-10	2.51E+05	6.79E+03
480	1.46E-09	6.31E+04	1.08E+04	1.63E-09	5.62E+04	1.09E+04	2.00E-09	5.62E+04	8.88E+03	2.49E-09	3.55E+04	1.13E+04	6.21E-10	3.55E+05	4.54E+03	8.54E-10	2.24E+05	5.23E+03
500	1.17E-09	1.12E+05	7.62E+03	1.33E-09	1.00E+05	7.54E+03	1.63E-09	1.00E+05	6.15E+03	2.07E-09	6.31E+04	7.67E+03	6.28E-10	4.47E+05	3.57E+03	6.84E-10	3.55E+05	4.12E+03
520	1.06E-09	1.78E+05	5.31E+03	1.21E-09	1.58E+05	5.22E+03	1.45E-09	1.58E+05	4.34E+03	1.71E-09	1.12E+05	5.22E+03	7.72E-10	3.98E+05	3.25E+03	7.72E-10	3.98E+05	3.25E+03
540	9.30E-10	2.82E+05	3.82E+03	1.05E-09	2.51E+05	3.77E+03	1.27E-09	2.51E+05	3.13E+03	1.32E-09	2.00E+05	3.79E+03						
560	7.94E-10	4.47E+05	2.82E+03	7.90E-10	4.47E+05	2.83E+03	1.07E-09	3.98E+05	2.34E+03	1.12E-09	3.16E+05	2.81E+03						
580				7.35E-10	6.31E+05	2.16E+03	8.80E-10	6.31E+05	1.80E+03	8.38E-10	5.62E+05	2.12E+03						
600										7.78E-10	7.94E+05	1.62E+03						
620										1.11E-09	7.08E+05	1.27E+03						

Borde de Grano 2

6BIT 950°C				8BIT 950°C			6BIT 975°C			8BIT 975°C		
Temp °C	C (F)	fo (Hz)	R (W)	C (F)	fo (Hz)	R (W)	C (F)	fo (Hz)	R (W)	C (F)	fo (Hz)	R (W)
420	1.54E-08	1.41E+03	4.59E+04	2.20E-08	7.94E+02	5.72E+04	1.06E-08	2.24E+03	4.22E+04	2.30E-08	6.31E+02	6.88E+04
440	1.69E-08	2.00E+03	2.96E+04	1.64E-08	1.78E+03	3.43E+04	1.19E-08	3.16E+03	2.65E+04	4.97E-08	5.01E+02	4.02E+04
460	2.52E-08	2.00E+03	1.99E+04	2.33E-08	2.00E+03	2.15E+04	1.30E-08	4.47E+03	1.72E+04	4.51E-08	8.91E+02	2.49E+04
480	1.87E-08	3.98E+03	1.34E+04	4.50E-08	1.58E+03	1.40E+04	1.96E-08	4.47E+03	1.14E+04	3.62E-08	1.78E+03	1.56E+04
500	2.71E-08	3.98E+03	9.25E+03	5.32E-08	2.00E+03	9.41E+03	2.59E-08	5.01E+03	7.71E+03	2.80E-08	3.55E+03	1.01E+04
520	5.48E-08	2.82E+03	6.47E+03	7.72E-08	2.00E+03	6.49E+03	4.14E-08	4.47E+03	5.41E+03	5.87E-08	2.51E+03	6.79E+03
540	6.14E-08	3.55E+03	4.59E+03	9.67E-08	2.24E+03	4.62E+03	2.61E-08	1.00E+04	3.83E+03	9.40E-08	2.24E+03	4.75E+03
560	1.07E-07	2.82E+03	3.32E+03	1.05E-07	2.82E+03	3.36E+03	4.67E-08	7.94E+03	2.70E+03	1.31E-07	2.24E+03	3.42E+03
580	7.18E-08	5.62E+03	2.48E+03	8.99E-08	4.47E+03	2.49E+03	5.33E-08	8.91E+03	2.10E+03	1.41E-07	2.82E+03	2.51E+03
600	8.47E-08	6.31E+03	1.87E+03	1.86E-07	2.82E+03	1.91E+03	4.99E-08	1.26E+04	1.59E+03	1.89E-07	2.82E+03	1.88E+03
620							5.78E-08	1.41E+04	1.23E+03	2.19E-07	3.16E+03	1.44E+03
640							1.86E-07	5.62E+03	9.57E+02	1.99E-07	4.47E+03	1.12E+03

Los valores de resistencia del equipo de medición, R_E , se restaron de los valores de resistencia, R_{NZ} . En todos los casos se observó una dependencia similar, **figura 5.15**, caracterizada por un aumento de la resistencia con la temperatura o coeficiente positivo de resistencia con la temperatura¹⁴⁵. En las curvas se aprecia una anomalía para temperaturas cercanas a la T_c . Para $T > T_c$ la pendiente de las curvas es muy similar entre si. Para $T < T_c$ se observa una variación notable a baja temperatura que no es generalizada para todas las muestras. La pendiente promedio para $T < T_c$ es ligeramente inferior a la observada para $T > T_c$. Todos estos hechos apuntan a que los fenómenos involucrados en esta respuesta positiva de la resistencia con la temperatura están relacionados con portadores de carga originados en la muestra y que están afectados por la conductividad del material que aumenta con la temperatura. Un mayor número de portadores implica una mayor resistencia por agitación térmica y dadas las características del material podría relacionarse con las regiones de bloqueo de carga asociadas a procesos de polarización de baja frecuencia tales como borde de grano o por bloqueo en la interfase con el electrodo.

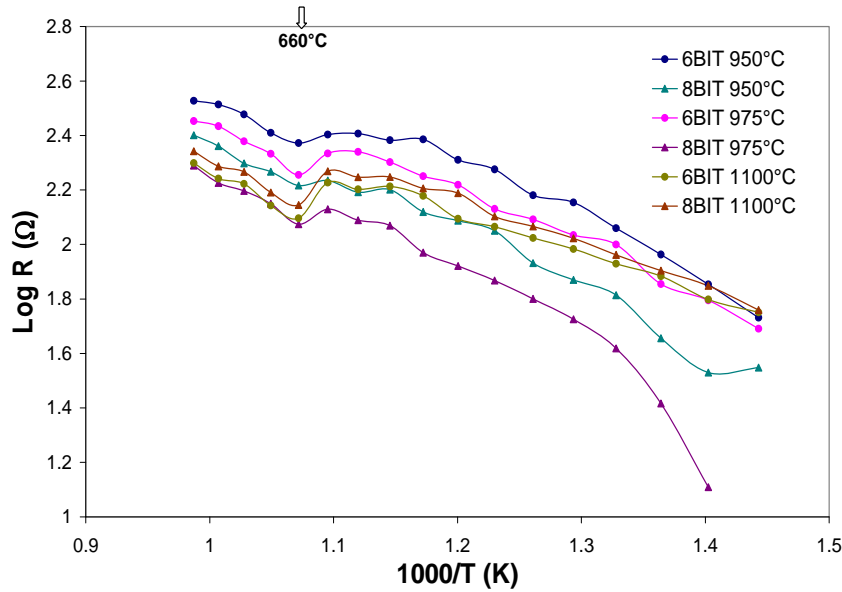


Figura 5. 15. Resultante de $R_{NZ} - R_E$ en función de la temperatura.

En la **figura 5.16** se representa la dependencia con la temperatura de la conductividad total obtenida a partir del análisis de impedancia compleja de los materiales basados en BIT, restando la resistividad R_{NZ} . A primera vista se observa en todas las muestras un cambio en la pendiente a $T > 640^\circ\text{C}$. En las muestras 6BIT la mayor presencia de restos

de la fase amorfa intergranular podría asociarse con el aumento de la conductividad a partir de $T > 640^\circ\text{C}$ y un cambio en el mecanismo de conducción. Este mecanismo de conducción se relaciona con un aumento de la conductividad electrónica del BIT¹⁴⁶. En todas las muestras este comportamiento está presente, siendo más relevante para las muestras de 6BIT a temperaturas bajas de sinterización. A temperaturas por debajo de 640°C se observa que la conductividad esta influenciada principalmente por la relación de aspecto. Al aumentar dicha relación aumenta la conductividad, de acuerdo con la ley de dependencia exponencial de la conductividad con la relación de aspecto¹²⁹. La presencia de restos de fase amorfa rica en bismuto establece una condición de contorno importante, ya que esta se encuentra ubicada en regiones de borde de grano para las muestras de menor relación de aspecto.

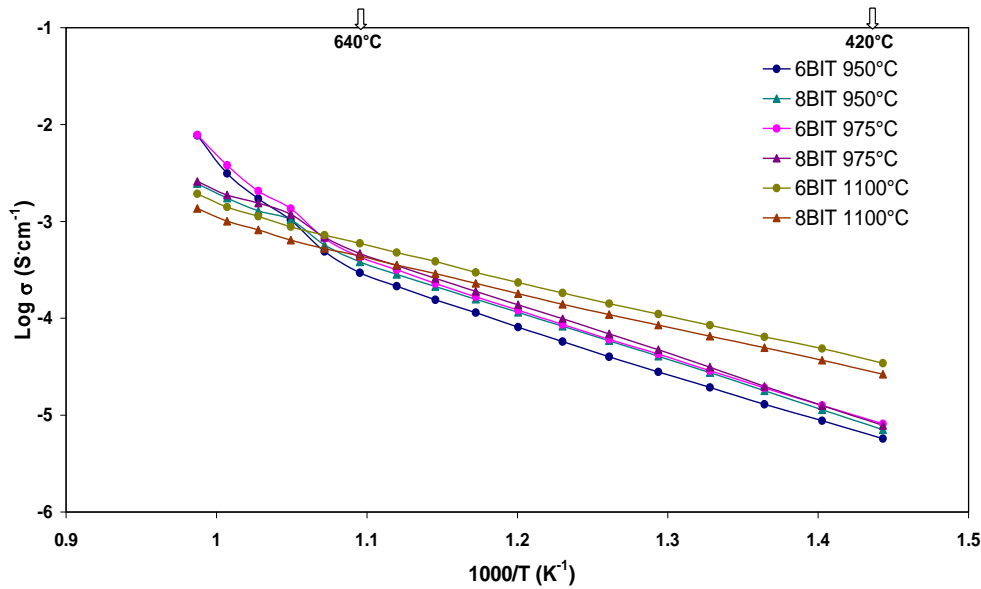


Figura 5. 16. Conductividad total frente a la temperatura.

En la **tabla 5.6** se observan los valores de energía de activación (E_a) así como el valor del coeficiente de regresión (Cr). Estos valores se han calculado en dos segmentos de temperatura: el primero $420-640^\circ\text{C}$, que corresponde a la fase ferroeléctrica y el segundo $640-740^\circ\text{C}$, correspondiente a la fase paraeléctrica. La energía de activación en la zona ferroeléctrica es muy similar para las muestras sinterizadas a 950 y 975°C , en cambio a 1100°C disminuye.

Tabla 5. 6. Valores de la Energía de Activación del BIT.

Temp (°C)		E_a (eV) 420-640°C	Cr	E_a (eV) 640-740°C	Cr
6BIT	950	0.98	0.9995	2.55	0.9882
	975	0.98	0.9994	2.29	0.9907
	1100	0.70	0.9991	0.92	0.9874
8BIT	950	0.98	0.9999	1.47	0.9855
	975	1.01	0.9999	1.35	0.9815
	1100	0.69	0.9996	0.89	0.9884

En general se observa que la presencia de fase secundaria influye directamente en las características del titanato de bismuto. Con los datos anteriores se caracterizó cada zona electroactiva presente para ver directamente la influencia tanto de la fase secundaria como del factor de forma. Primeramente se verá la contribución de la zona electroactiva perteneciente al interior de Grano.

En la **figura 5.17** se representan los valores de la conductividad perteneciente a la zona de altas frecuencias del BIT, zona de interior de grano. En el rango de temperatura en el que la muestra tiene respuesta ferroeléctrica los valores de conductividad son similares para las distintas muestras y no se observa una relación con el tamaño de placa. En la zona paraeléctrica se puede establecer que una disminución de la fase secundaria reduce la conducción electrónica. En la **tabla 5.7** se recogen los valores de energía de activación pertenecientes a esta zona de interior de Grano y sus coeficientes de regresión (Cr). Al igual que en la conductividad total, la energía de activación disminuye con la temperatura de sinterización. La conductividad en el BIT para $T > T_c$ está gobernada por la conductividad del interior de Grano con una baja energía de activación del proceso. El crecimiento de placa parece favorecer la disminución de la conductividad del material. Dado que no se han determinado variaciones importantes en la región ferroeléctrica del interior de grano, la evolución con el crecimiento de placa debe estar relacionada con una modificación de la naturaleza del borde de grano.

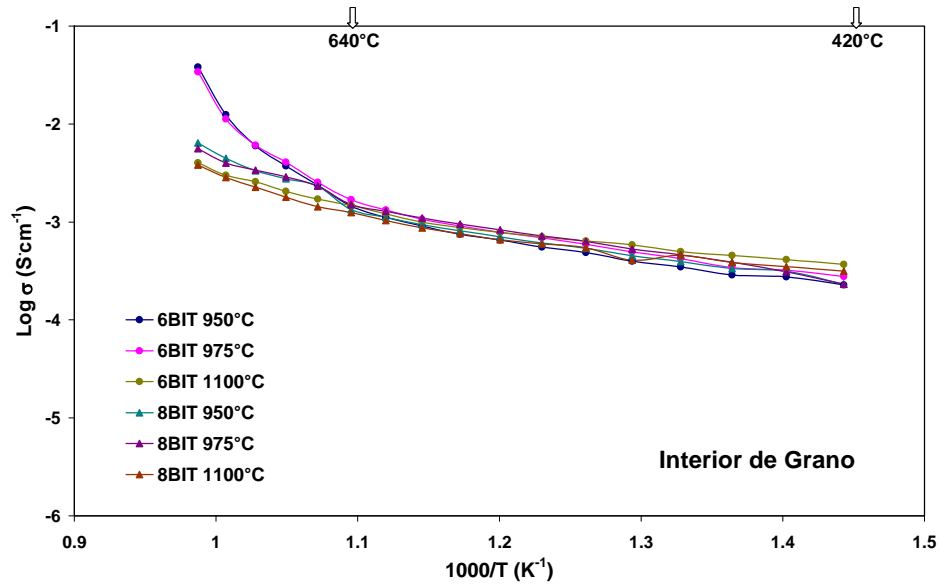


Figura 5. 17. Conductividad en la zona de alta frecuencia frente a la temperatura (Zona electroactiva del interior de Grano).

Tabla 5. 7. Valores de la Energía de Activación del BIT: Zona electroactiva del interior del Grano.

Temp (°C)		E _a (eV) 420-640		E _a (eV) 640-740	
		Cr		Cr	
6BIT	950	0.55	0.9911	2.84	0.976
	975	0.51	0.9958	2.25	0.946
	1100	0.39	0.998	0.78	0.9837
8BIT	950	0.53	0.9981	1.14	0.9728
	975	0.54	0.9989	0.95	0.9738
	1100	0.39	0.9974	0.89	0.9843

En la **figura 5.18** se representan los valores de conductividad perteneciente a la zona de Borde de Grano 1. Solo fue posible determinar estos valores en la zona ferroeléctrica. Se aprecia que las muestras sinterizadas a menor temperatura presentan valores de conductividad menores. En la **tabla 5.8** se recogen los valores de energía de activación pertenecientes a esta zona de Borde de Grano 1 y sus coeficientes de regresión (Cr). En las muestras sinterizadas a 1100°C 2h se observa una reducción de la resistividad del material con una disminución de la energía de activación del proceso de conducción. La disminución de la resistividad del borde de grano se suma a la menor densidad de bordes de grano y las muestras con placa grande son en conjunto más conductoras.

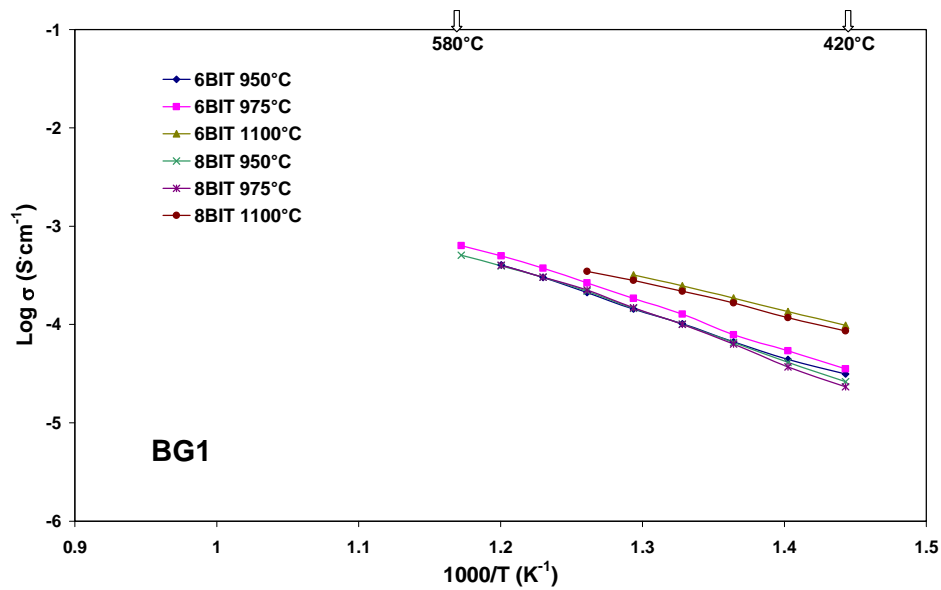


Figura 5. 18. Conductividad en la zona de frecuencia media frente a la temperatura (Zona electroactiva Borde de Grano 1).

Tabla 5. 8. Valores de la Energía de Activación del BIT: Zona electroactiva Borde de Grano 1.

Temp (°C)		E_a (eV)	Cr
		420-580	
6BIT	950	0.93	0.9987
	975	0.94	0.9986
	1100	0.69	0.9996
8BIT	950	0.96	0.998
	975	1.00	0.9961
	1100	0.67	0.9975

En la **figura 5.19** se representan los valores de conductividad perteneciente a la zona de Borde de Grano 2, para las muestras sinterizadas a 950 y 975°C 2h. Al igual que para BG1 solo fue posible caracterizar las muestras en las temperaturas de la región ferroeléctrica, 420-540°C. En la **tabla 5.9** se resumen los valores de energía de activación pertenecientes a la zona de Borde de Grano 2 y sus coeficientes de regresión (Cr). Tanto los valores de las conductividades como los valores de E_a son muy similares siendo los valores de E_a superiores a los observados para la región electroactiva BG1. Tanto la presencia de esta región para las muestras que poseen un mayor contenido de fase intergranular, como la diferencia en capacidad y valores de conductividad indican que la región BG2 se corresponde con la fase intergranular o fase secundaria rica en bismuto.

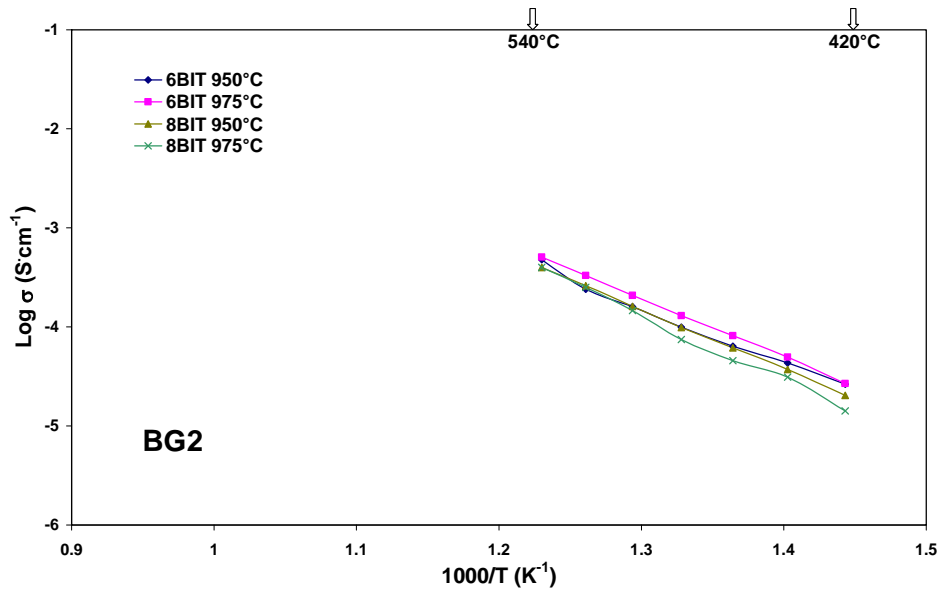


Figura 5. 19. Conductividad en la zona de baja frecuencia frente a la temperatura (Zona electroactiva Borde de Grano 2).

La presencia de fase intergranular influye notablemente en las propiedades de conducción del BIT. Esta fase es más resistiva que el titanato de bismuto y al localizarse en los bordes de grano produce una disminución de la conductividad, aspecto que concuerda con la propuesta de la existencia de una fase más resistiva que dificulte la conducción¹⁴¹. Macedo y col.¹³⁹ establecen que los procesos de conducción son similares en los bordes de grano y en los planos cristalinos gobernados por el mecanismo de tipo iónico. Por otro lado, la presencia de fase intergranular a baja temperatura de sinterización inhibe el crecimiento de placa y los materiales presentan una menor relación de aspecto que satisface la dependencia de la conductividad con el factor de forma mediante una ley exponencial¹²⁹. A partir de los datos anteriores se desprende que la región electroactiva que produce el aumento de la resistividad con la disminución del factor de forma es el borde de grano en relación directa con el menor tamaño de placa. Que un aumento en la zona del borde de grano reduzca la conductividad total siendo la conductividad de interior de grano similar, implica que dichos bordes de grano actúan como barreras de potencial. La existencia de una fase intergranular de naturaleza más resistiva no ejerce un efecto notable sobre la conducción debido a su localización, esto es, dicha fase intergranular no se encuentra homogéneamente distribuida por todos los bordes de grano y su presencia favorece la

existencia de caminos más favorables de conducción. La presencia de esta fase secundaria indica que la estequiometría del interior de grano no es completa y de acuerdo a los espectros Raman existirían defectos en la red cristalina que pueden ser del tipo de vacantes de bismuto (V_{Bi}''') y vacantes de oxígeno (V_{O}''), ambos estaría soportados por la existencia de estructuras TiO_6 similares a las del rutilo. Una mayor presencia de esta fase secundaria se evidencia así mismo en el aumento de la conductividad electrónica del interior de grano.

Tabla 5. 9. Valores de la Energía de Activación del BIT: Zona electroactiva Borde de Grano 2.

		E_a (eV)	Cr
Temp (°C)		420-540	
6BIT	950	1.04	0.9979
	975	1.18	0.9995
	1100	-	-
8BIT	950	1.19	0.9996
	975	1.33	0.9946
	1100	-	-

En la **tabla 5.10** se realiza una comparación de los valores totales de conducción obtenidos por otros autores^{43,94,96,104,129,134,139,141}, con los valores totales de conducción de este trabajo. Los valores de conducción obtenidos son similares a los reportados, aspecto que valida los resultados del presente trabajo.

Tabla 5. 10. Comparación de los valores de conducción totales .

		1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.44
Log σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1000/T (K^{-1})						
	monocristal BIT ¹³⁴	-2.0	-2.8	-3.1	-3.5	-4.0	-4.3
	Monocristal eje a BIT ⁴³	-2.3	-2.5	-2.8	-3.1	-3.3	-3.4
	6BIT 950°C	-2.5	-3.5	-4.1	-4.6	-5.1	-5.2
	8BIT 950°C	-2.8	-3.4	-3.9	-4.4	-4.9	-5.1
	6BIT 975°C	-2.4	-3.4	-3.9	-4.4	-4.9	-5.1
	8BIT 975°C	-2.7	-3.3	-3.9	-4.3	-4.9	-5.1
	6BIT 1100°C	-2.9	-3.2	-3.6	-4.0	-4.3	-4.5
	8BIT 1100°C	-3.0	-3.4	-3.7	-4.1	-4.4	-4.6
	Silenita ⁹⁴	-3.0	-3.5	-4.1	-4.5	-5.0	-5.3
	BIT dopadas W ¹²⁹		-3.5	-4.0	-5.0	-5.5	-6.0
	BIT dopadas W ⁹⁶		-3.3	-3.5	-3.6	-3.8	-3.9

5.2 Propiedades Ferroeléctricas

Los materiales ferroeléctricos presentan como característica una respuesta típica en forma de curva de histéresis de la polarización frente al campo eléctrico aplicado. En este estudio solo se han obtenido ciclos de histéresis con ciclos no saturados, debido a que los materiales presentan campos coercitivos elevados junto con una conductividad elevada que ocasiona pérdidas por conducción. Las mediciones se realizaron empleando diferentes valores de la intensidad máxima del campo aplicado. El estudio inicial de los ciclos de histéresis se realizó a una temperatura de 200°C ^{147,148}, en baño de silicona. Un ejemplo de los ciclos obtenidos en este estudio se observa en la **figura 5.20**. Independientemente de la temperatura de sinterización todos los ciclos presentan un aspecto redondeado. Estos ciclos se originan por un efecto de corriente resistiva. Esta forma de las curvas de histéresis indica que la respuesta capacitiva esta gobernada por la conducción ocasionada tanto por la gran anisotropía estructural del BIT, como por la agitación térmica de los electrones que aumentan la conducción.

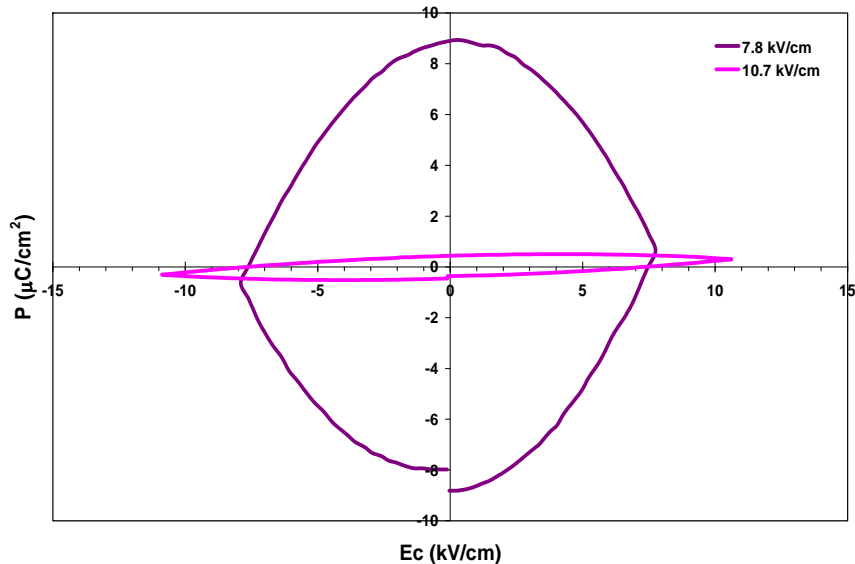


Figura 5. 20. Ciclos de Histéresis a 200°C en baño de silicona de la muestra 6BIT sinterizada a 975°C 2h.

Debido a la conducción que se presentaba en los ciclos de histéresis se optó por disminuir la temperatura de medición, para así reducir la agitación térmica entre los portadores electrónicos y poder determinar su polarización. En la **figura 5.21** se observan ciclos de histéresis típicos medidos a 120°C . Para las muestras sinterizadas a 950 y 975°C se observan curvas redondeadas y asimétricas. Al aumentar el voltaje del campo aplicado se observa que tanto el campo coercitivo como los valores de polarización aumentan. Para las muestras sinterizadas a 1100°C se obtiene ciclos con una mayor contribución de la conducción, de acuerdo con un mayor valor de conductividad de estas muestras. Las medidas realizadas a 120°C presentan una respuesta errónea de la polarización ya que el voltaje aplicado influye en los valores por la conducción, siendo más notoria para placas de tamaño mayor. Por otro lado, los ciclos presentan una cierta asimetría. Esta asimetría se ha observado en monocristales de BIT y disminuye al someter las muestras a ciclos sucesivos¹⁴⁹. Viehland y col.¹⁵⁰ atribuyen esta asimetría a la orientación al azar de los defectos polarizados junto al desarrollo de la orientación de defectos polares. Otro factor que se observa es el cierre incompleto de las curvas en el lado negativo derecho. Este factor puede originarse por la forma de medición ya que se lleva a cabo por pulsos de voltaje. Este cierre incompleto se ve más pronunciado en las muestras que presentan mayor cantidad de fase intergranular y por tanto es mayor para las muestras de menor temperatura de sinterización, pudiendo así atribuirse a la carga espacial anclada en los bordes de grano o en la interfase del electrodo. Una mayor presencia de fase intergranular en las muestras de menor temperatura de sinterización parece correlacionarse con esta respuesta.

Para disminuir el efecto de la conducción se optó por realizar las mediciones de histéresis a temperatura ambiente. En la **figura 5.22** se puede ver los ciclos de histéresis para las muestras 6BIT y 8BIT a diferentes temperaturas de sinterización. En la **tabla 5.11** se representan los valores correspondientes a los ciclos de histéresis representados en la **figura 5.22** de campo coercitivo, E_c , polarización de saturación, P_s , polarización remanente, P_r y el campo eléctrico, E_{max} , empleado. Estos son netamente inferiores a los valores de P_s obtenidos en monocristales¹⁵¹, que son $45\text{-}50\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ en el plano a . Los valores de P_s se relacionan con $2P_r$ en materiales cerámicos.

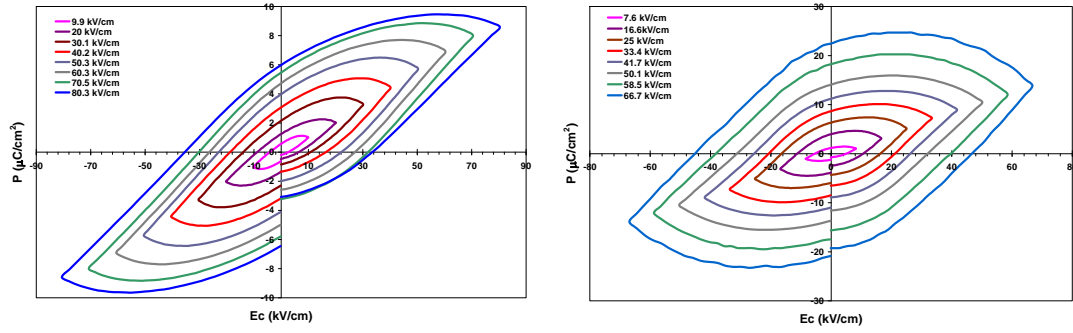


Figura 5. 21. Ciclos de Histéresis de la muestra 6BIT a) 950°C 2h y b) 1100°C 2h, temperatura de medida 120°C en baño de silicona.

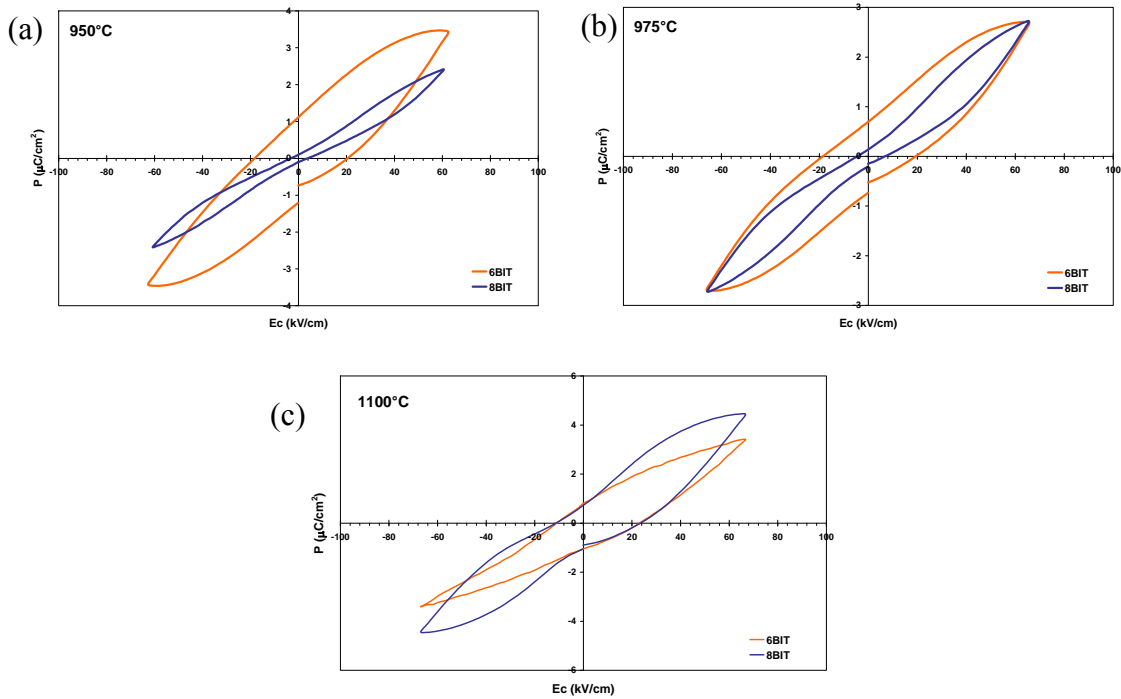


Figura 5. 22. Ciclos de Histéresis de las muestras 6BIT y 8BIT a diferentes temperaturas de sinterización, temperatura de medición 25°C : a) 950°C 2h, b) 975°C 2h y c) 1100°C 2h.

En las curvas de histéresis se pueden visualizar diferentes fenómenos. En el caso de las muestras 6BIT sinterizadas a 950 y 975°C se observa aún la existencia de fenómenos de conducción. La progresiva reducción de la contribución de la fase secundaria en 6BIT equipara el comportamiento de 950 y 975°C . Si bien el mecanismo no está definido, la existencia de caminos favorables para la conducción implica un aumento local del campo eléctrico aplicado que favorece la disminución de los potenciales de barrera de borde de grano y aumenta la conducción.

Tabla 5. 11. Valores de E_c , P_s , Pr y E de los ciclos de histéresis de la figura 5.22.

	E_{max} aplicado (kV/cm)	Temp. sint. (°C)	2Pr(+) ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	2Pr(-) ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c(+) (kV/cm)	E_c(-) (kV/cm)
6BIT	63	950	1.12	-0.73	3.42	19.9	-20.0
	66	975	0.69	-0.52	2.68	20.9	-18.5
	67	1100	0.81	-1.05	3.41	23.9	-10.7
8BIT	61	950	0.11	-0.04	2.4	4.7	-4.9
	66	975	0.14	-0.10	2.72	7.7	-5.3
	67	1100	0.73	-0.90	4.43	23.9	-13.4

Para la muestras 8BIT sinterizadas a 950 y 975°C se presenta un comportamiento similar consistente en una respuesta de tipo antiferroeléctrica con una componente ferroeléctrica. En los ciclos correspondientes a las temperaturas de sinterización de 1100°C el comportamiento de tipo antiferroeléctrico deja paso a ciclos con respuesta asimétrica. Esta respuesta asimétrica^{149,150} y de tipo antiferroeléctrica^{152,153} han sido previamente observadas en cerámicas de PZT, con o sin dopado. El comportamiento de tipo antiferroeléctrico puede estar relacionado con fenómenos de bloqueo de la carga por el borde de grano, observada previamente en las curvas dieléctricas frente a la frecuencia. Dicha carga se encuentra anclada en los bordes de grano o en los defectos microestructurales o en la interfase del electrodo, **figuras 5.5 y 5.6**. Los defectos tales como las vacantes de oxígenos interaccionan fuertemente con las paredes de dominios por lo que tendrán una fuerte influencia en el comportamiento de los movimientos de paredes de dominio y por tanto en la respuesta de la polarización. Al incrementar la concentración de defectos se provoca un anclaje de las curvas de histéresis a bajos campos provocando disminución del valor de 2Pr. A temperaturas $T > T_c$ la distribución espacial de vacantes en los cristales es aleatoria. Cuando las muestras se enfrían por debajo de T_c los dominios ferroeléctricos son estables y las vacantes interaccionan fuertemente con las paredes de dominio. Si las vacantes poseen suficiente movilidad para saltar a un estado ferroeléctrico, las vacantes tienden a localizarse en las paredes de dominio¹⁵⁴, impidiendo la conmutación de los dominios. Las vacantes acumuladas cerca de los bordes de grano pueden así mismo dificultar la nucleación de

dominios. Estos fenómenos se han observado en monocristales de BIT, en los cuáles la asimetría disminuye al someter las muestras a ciclos sucesivos^{149,152}.

Para las temperaturas más elevadas de sinterización se observa que ciclos sucesivos y campos más altos desbloquean esta carga dando lugar a un ciclo típico de respuesta ferroeléctrica a temperatura ambiente sin llegar a una total saturación de las muestras, **figura 5.23**. La muestra 6BIT a 1100°C 2h alcanza un valor inferior de $2P_r$ que el correspondiente para 8BIT que parece estar relacionada con la mayor presencia de defectos microestructurales observados en las placas. Estos defectos pueden contribuir así mismo a reducir la movilidad de las paredes de dominio afectando negativamente a la orientación de los mismos para dar una contribución neta.

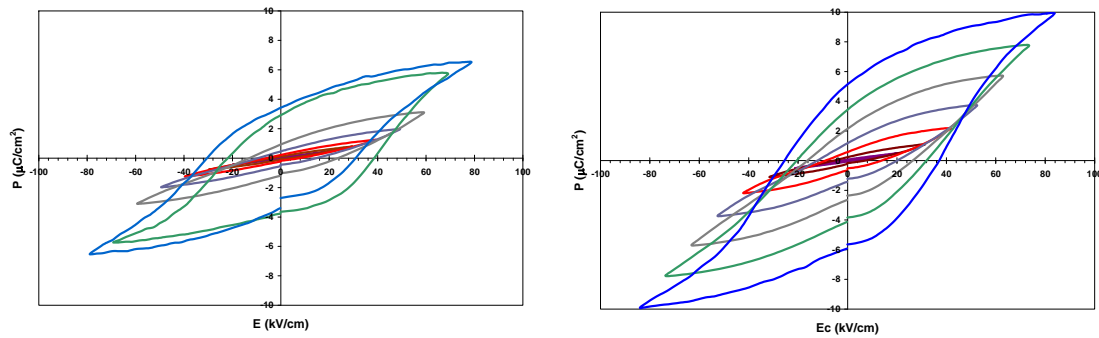


Figura 5. 23. Ciclos de Histéresis de la muestra sinterizadas a 1100°C 2h a) 6BIT y b) 8BIT, temperatura ambiente en baño de silicona.

En la **figura 5.24** se representa una relación de los valores de P_r , E_c y P_s con el campo aplicado. Se encuentra una relación lineal en los valores de P_r , E_c y P_s con aplicaciones de campos inferiores a 25 kV/cm. A valores de campo eléctrico mayores P_r , E_c y P_s aumentan siendo más pronunciados estos aumentos para las muestras de 6BIT y las muestras de menor temperatura de sinterización. Estos aspectos sugieren que la menor presencia de fase secundaria disminuye el efecto del bloqueo por los bordes de grano tanto por la mayor conducción de los mismos como por la menor densidad de bordes de grano de la muestra.

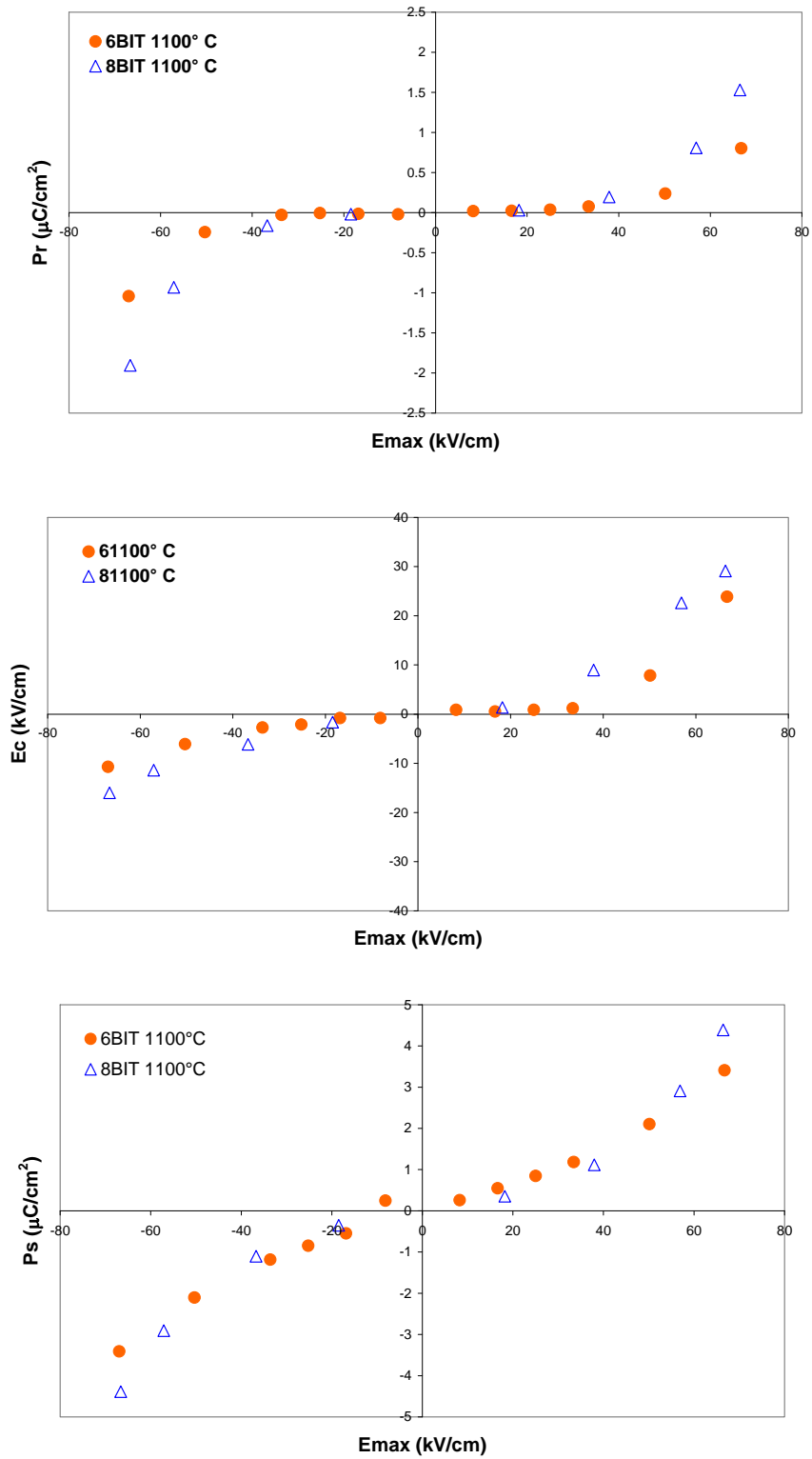


Figura 5. 24. Relación de los valores de P_r , E_c y P_s con el campo aplicado en las muestras 6BIT y 8BIT a 1100°C 2h.

Para analizar esta contribución se realizó un estudio de capacidad con la frecuencia a la temperatura de 120°C y a temperatura ambiente. En las **figuras 5.25 y 5.26** se observa la respuesta de capacidad para las muestras 8BIT sinterizadas a 975 y 1100°C respectivamente, medidas a 120°C . En ambos ensayos las muestras no habían sido sometidas a campo eléctrico antes de medir su capacidad. Una vez medida la capacidad frente a la frecuencia se realizó la medición de las curvas de histéresis. El valor de campo eléctrico de la señal alterna empleado fue de 0.1 V ; este valor se espera esté dentro de la aproximación lineal de campos bajos o Rayleigh que no provoca la conmutación de dominios ferroeléctricos¹⁵⁵. La secuencia empleada fue la medida de la capacidad frente a la frecuencia aplicando campos eléctricos de polarización bajos y posteriormente se incrementa el campo eléctrico hasta que las muestras cortocircuitaron. Sucesivos ciclos de histéresis no producen un aumento notable de la capacidad. El aumento de la constante dieléctrica en el rango estudiado se produce de forma casi lineal con el valor del campo máximo aplicado. Tal y como se observó previamente todas las muestras y ciclos presentan una respuesta de conducción. En la **tabla 5.12** se muestra la evolución de los valores de constante dieléctrica a 1 MHz a 120°C de este estudio.

Tabla 5. 12. Evolución de la constante dieléctrica a 1 MHz con la aplicación del campo eléctrico a 120°C .

Corriente Eléctrica	8BIT	8BIT
Aplicada	975°C	1100°C
Muestra virgen	161	148
1° ciclo 500V	164	149
2° ciclo 500V	164	149
3° ciclo 500V	164	-
1000V		149
1500V		150
2000V		151
2500V		151
3000V		152

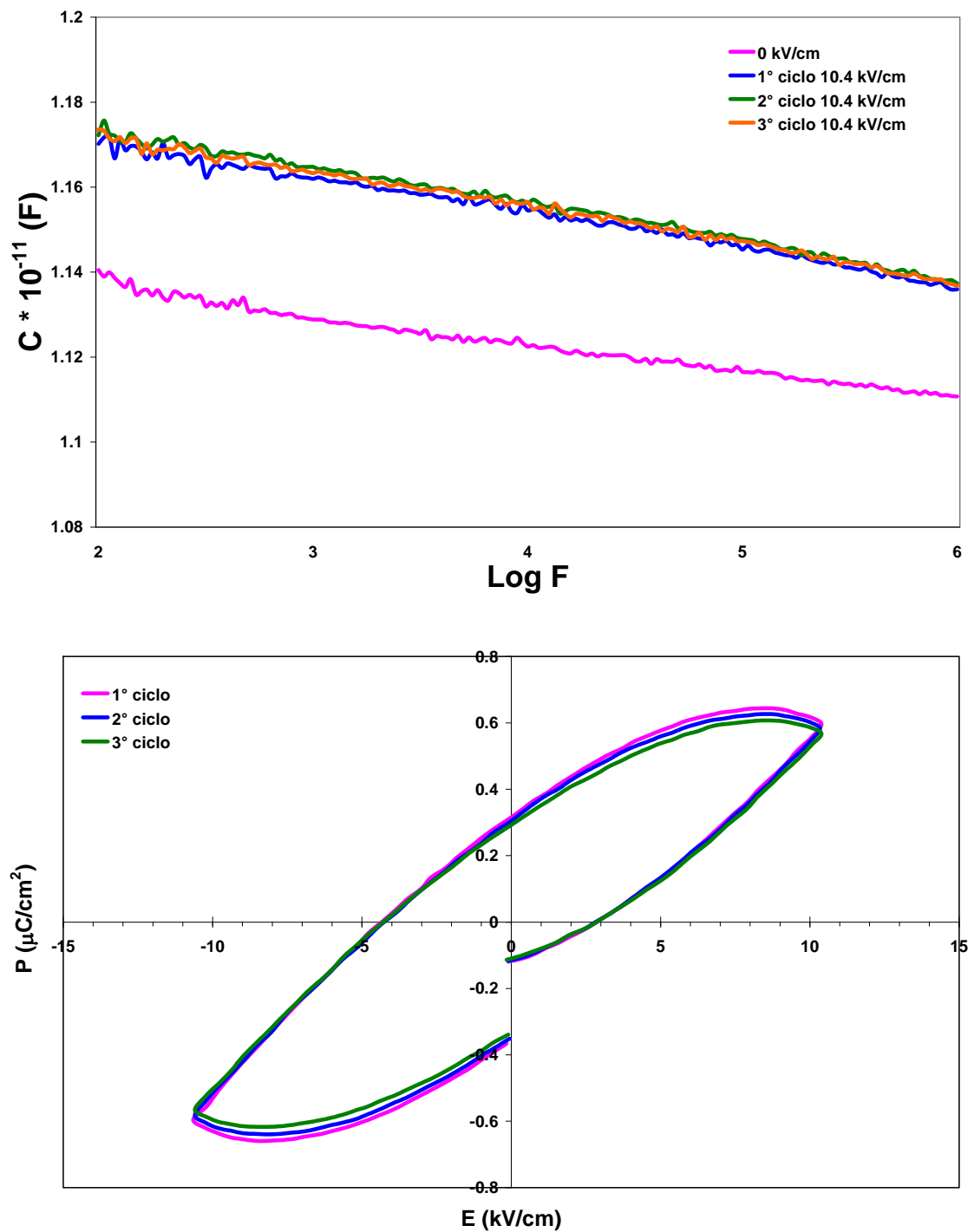


Figura 5. 25. Estudio capacidad vs frecuencia y ciclos de histéresis de la muestra 8BIT
975°C 2h a 120°C.

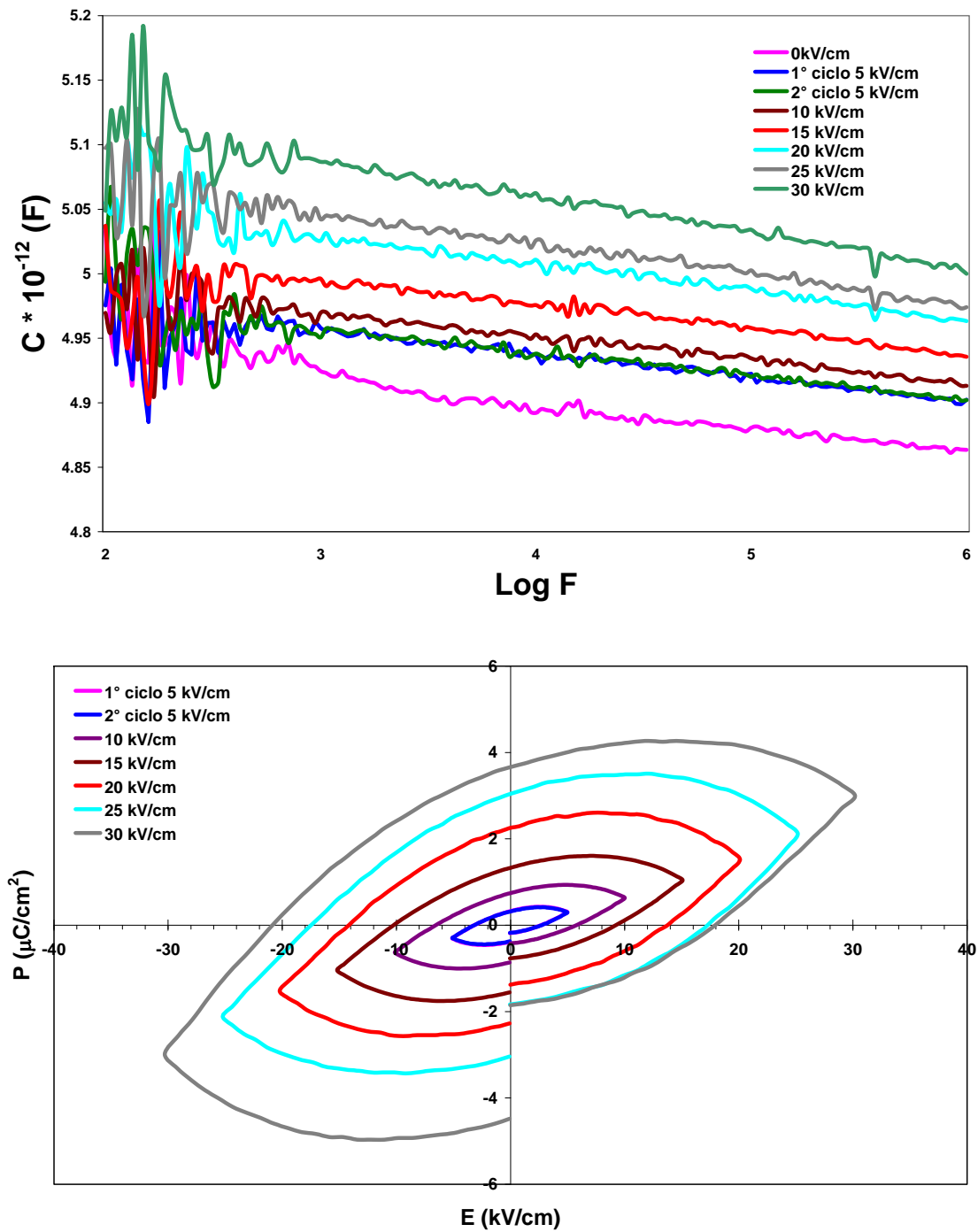


Figura 5. 26. Estudio capacidad vs frecuencia y ciclos de histéresis de la muestra 8BIT
1100°C 2h a 120°C.

En las **figuras 5.27 y 5.28** se observa el estudio de capacidad con la frecuencia de las muestras 8BIT 975°C y 1100°C a temperatura ambiente. La secuencia del estudio fue la misma que en el caso anterior. La muestra 8BIT 975°C evaluada a temperatura ambiente presenta un aumento de la capacidad tras la aplicación del ciclo de ciclo de campo eléctrico, siendo está más relevante para la zona de baja frecuencia. Los ciclos de histéresis ya no están dominados por los fenómenos de conducción y por tanto la respuesta combinada de tipo antiferroeléctrico más ferroeléctrico es evidente. El fuerte aumento de capacidad a baja frecuencia es indicativo del efecto de bloqueo de carga por parte de los bordes de grano o por la interfase con el electrodo. Dicha carga favorece la existencia de campos eléctricos internos localizados que podrían estar en el origen de la respuesta de tipo antiferroeléctrico. En la **figura 5.28** se observa el estudio de capacidad de la muestra 8BIT 1100°C y se compara con la **figura 5.23b**. Se observa que al ir aumentando el valor del campo eléctrico se evidencia el aumento de la capacidad en todo el rango de frecuencias, sin que predomine el aumento a baja frecuencia. Esto indica que, debido a la mayor conducción del borde de grano disminuye el bloqueo de la carga y el movimiento de las paredes de dominios esta favorecido para campos elevados, logrando un aumento de la polarización con el campo aplicado, hasta presentar un comportamiento de tipo ferroeléctrico. En la **tabla 5.13** se muestra la evolución de los valores de permitividad a 1 MHz a temperatura ambiente de este estudio.

Tabla 5. 13. Evolución de la permitividad a 1 MHz con la aplicación del campo eléctrico a temperatura ambiente.

Corriente Eléctrica	8BIT	8BIT
Aplicada	975°C	1100°C
Muestra virgen	155	
1° ciclo 500V	156	155
2° ciclo 500V	156	155
3° ciclo 500V	156	155
1000V	156	156
1500V	156	156
2000V		157
2500V		157
3000V		157

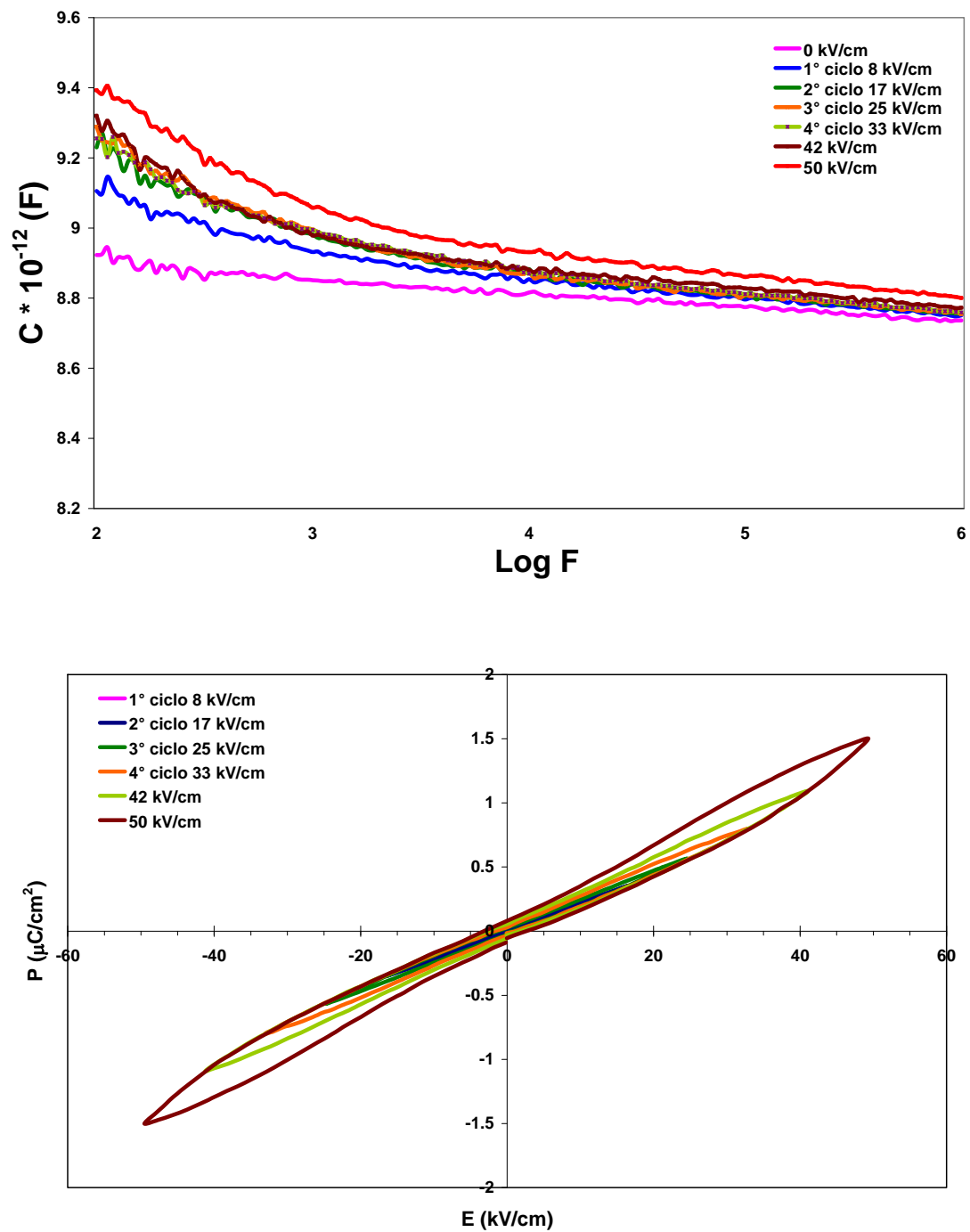


Figura 5. 27. Estudio capacidad vs frecuencia y ciclos de histéresis de la muestra 8BIT 975°C 2h a temperatura ambiente.

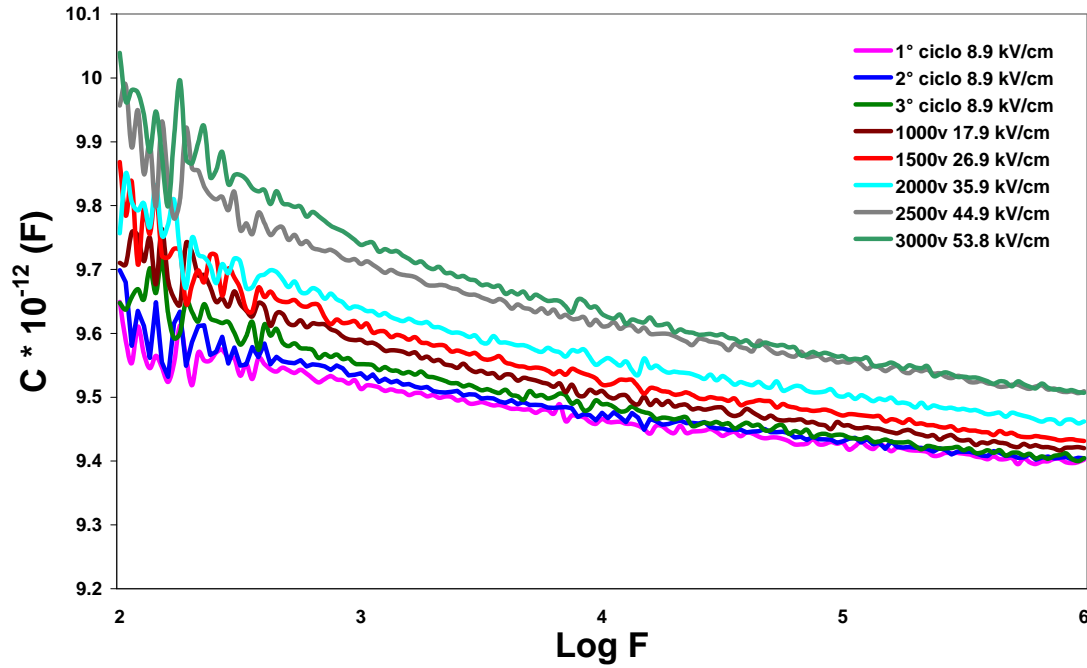


Figura 5. 28. Estudio capacidad vs frecuencia de la muestra 8BIT 1100°C a temperatura ambiente.

5.3 Propiedades Piezoeléctricas

Los valores obtenidos de la respuesta piezoeléctrica para 6BIT y 8BIT se resumen en la **tabla 5.14**. Se observa comparando las muestras de 6BIT con las muestras de 8BIT la falta de correlación entre los valores. El valor de F_n para la muestra 6BIT 975°C es inferior a las otras muestras y podría estar relacionado con su menor rigidez debido a la presencia de la fase secundaria (el factor S_{11}^E es inversamente proporcional a la rigidez de un piezoeléctrico). Por otro lado, los valores obtenidos de K_p , en particular para la muestra 8BIT 1100°C 2h, son mayores a los obtenidos en la literatura aún para muestras dopadas¹⁵⁶, relacionados con la respuesta en los ciclos de histéresis de dicha muestra.

Tabla 5. 14. Propiedades piezoeléctricas de las muestras 6BIT y 8BIT.

Propiedades	Muestras/ Temperatura de sinterización			
	6BIT 975°C	6BIT 1100°C	8BIT 975°C	8BIT 1100°C
K_p (%)	6.4	3.7	3.0	10.5
F_n (KHz·mm)	2092	2618	2436	2543
S_{11}^E (m^2/N)· 10^{-12}	7.90	4.64	5.53	4.91
g_{31} (m^2/C)· 10^{-3}	4.91	2.33	1.93	6.70
d_{33} (pC/N)	12	10	4	9

Resumiendo los resultados de este capítulo se ha puesto de manifiesto la relevancia de la fase secundaria en las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Las anomalías dieléctricas características de este compuesto se relacionan con la existencia de carga bloqueada en barreras de potencial, generalmente bordes de grano o interfase con el electrodo. La presencia de fase secundaria intergranular implica la falta de estequiometría y la aparición de vacantes en la red cristalina que favorecen los procesos de conducción. Se ha observado una mayor contribución de la conductividad electrónica para las muestras con mayor presencia de fase secundaria. La conductividad del material que es a través del interior de grano y está limitada por regiones de bloqueo de carga. Esta carga bloqueada genera una resistencia R_{NZ} que tiene presente un coeficiente positivo de resistencia con la temperatura. El aumento en la relación de aspecto, crecimiento de placa, está originado por la región electroactiva de borde de grano. Esta carga bloqueada afecta así mismo a la respuesta ferroeléctrica del material produciendo un efecto de tipo antiferroeléctrico que desaparece para las muestras con placa de mayor tamaño y/o para campos eléctricos elevados.

Capítulo 6

MODIFICACIÓN COMPOSICIONAL DEL $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

6. MODIFICACIÓN COMPOSICIONAL DEL $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

De acuerdo a los resultados obtenidos se realizaron modificaciones composicionales que consisten en añadir 1 ó 3 % en peso de exceso de TiO_2 a las muestras 6BIT y 8BIT. Denominando de aquí en adelante estas muestras como 6BIT1T, 6BIT3T, 8BIT1T y 8BIT3T. También se realizaron modificaciones del 1 % en peso en exceso de Bi_2O_3 y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ a la muestra de 8BIT, denominadas 8BIT1B y 8BIT1S, respectivamente. Encontrando que la adición de los modificantes en todos los casos disminuyen el tamaño de las placas y solo al introducir TiO_2 se obtiene una disminución de la conductividad. En cambio, en las muestras 8BIT1B y 8BIT1S a pesar de tener mayores valores de conductividad se obtuvieron las mejores propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas.

6.1 Comportamiento térmico

Para comparar el efecto que tienen las muestras modificadas en el comportamiento térmico se emplearon las técnicas de análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) y dilatometría.

En la **figura 6.1** se observa el estudio de ATD de las muestras 8BIT1T y 8BIT1B, en el rango de temperaturas de 300 a 1100°C. En ambas muestras se observa un pico endotérmico a la temperatura de 672°C para la muestra de 8BIT1T y a la temperatura de 673°C para la muestra de 8BIT1B, dicho pico correspondería con la transición estructural de la fase ortorrómbica a la tetragonal. En la muestra 8BIT1B se observa la presencia de un pequeño pico endotérmico a la temperatura de 734°C el cual se origina por la transformación de fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ que tiene lugar a esa temperatura¹⁵⁷. Comparando con la respuesta de la muestra 8BIT, **figura 3.9**, se observa que el inicio de la caída de la línea base se produce a la misma temperatura ~850°C, que la muestra 8BIT1B pero esta última presenta una caída más acusada. Por el contrario, la incorporación de TiO_2 en la muestra 8BIT1T aumenta dicha temperatura hasta ~925°C, siendo la caída más lenta.

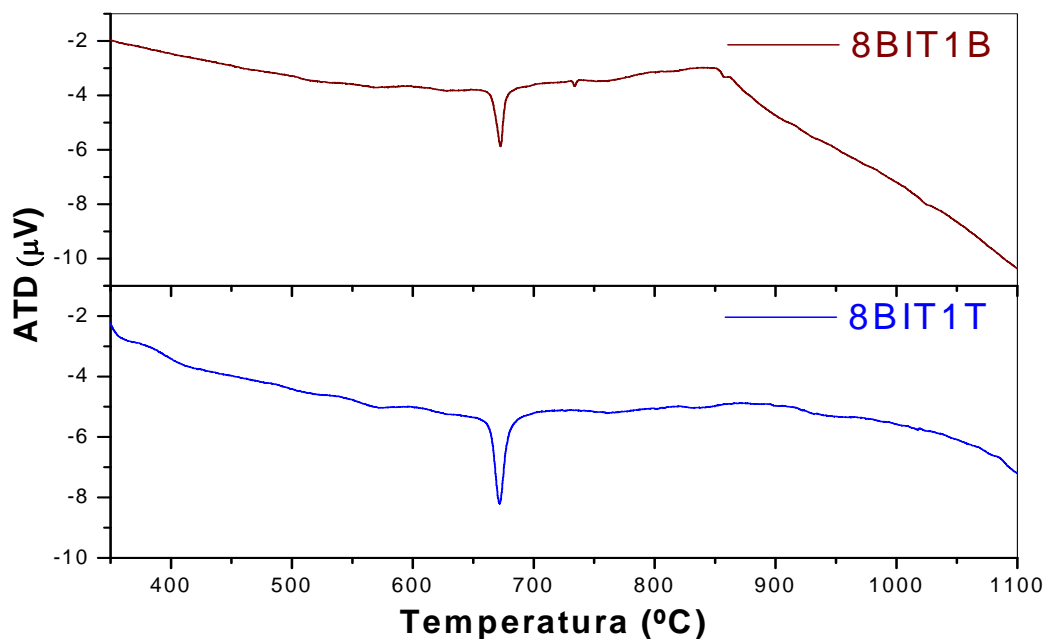


Figura 6. 1. ATD de los polvos de síntesis de las muestras 8BIT1T y 8BIT1B.

En la **figura 6.2** se observan las curvas de dilatometría de las muestras 8BIT3T, 8BIT1B y 8BIT1S sinterizadas a 1100°C 2h. Existen importantes diferencias tanto en la temperatura de inicio de contracción, como en los porcentajes de contracción y en la velocidad de contracción. Para la muestra 8BIT3T la temperatura de inicio de la contracción es de ~740°C con un 13% de contracción, para la muestra 8BIT1B es de ~590°C con un 23% de contracción y para la muestra 8BIT1S es de ~580°C con un 13%. Siendo todas estas temperaturas menores a las observadas en las muestras 6BIT y 8BIT, **figura 3.8**. Las muestras con exceso de bismuto o de fase silenita tienen un punto máximo en la velocidad de contracción similar 851°C y 848°C, respectivamente. En cambio para las muestras con exceso de titanio dicho máximo se retrasa hasta la temperatura de ~1068°C.

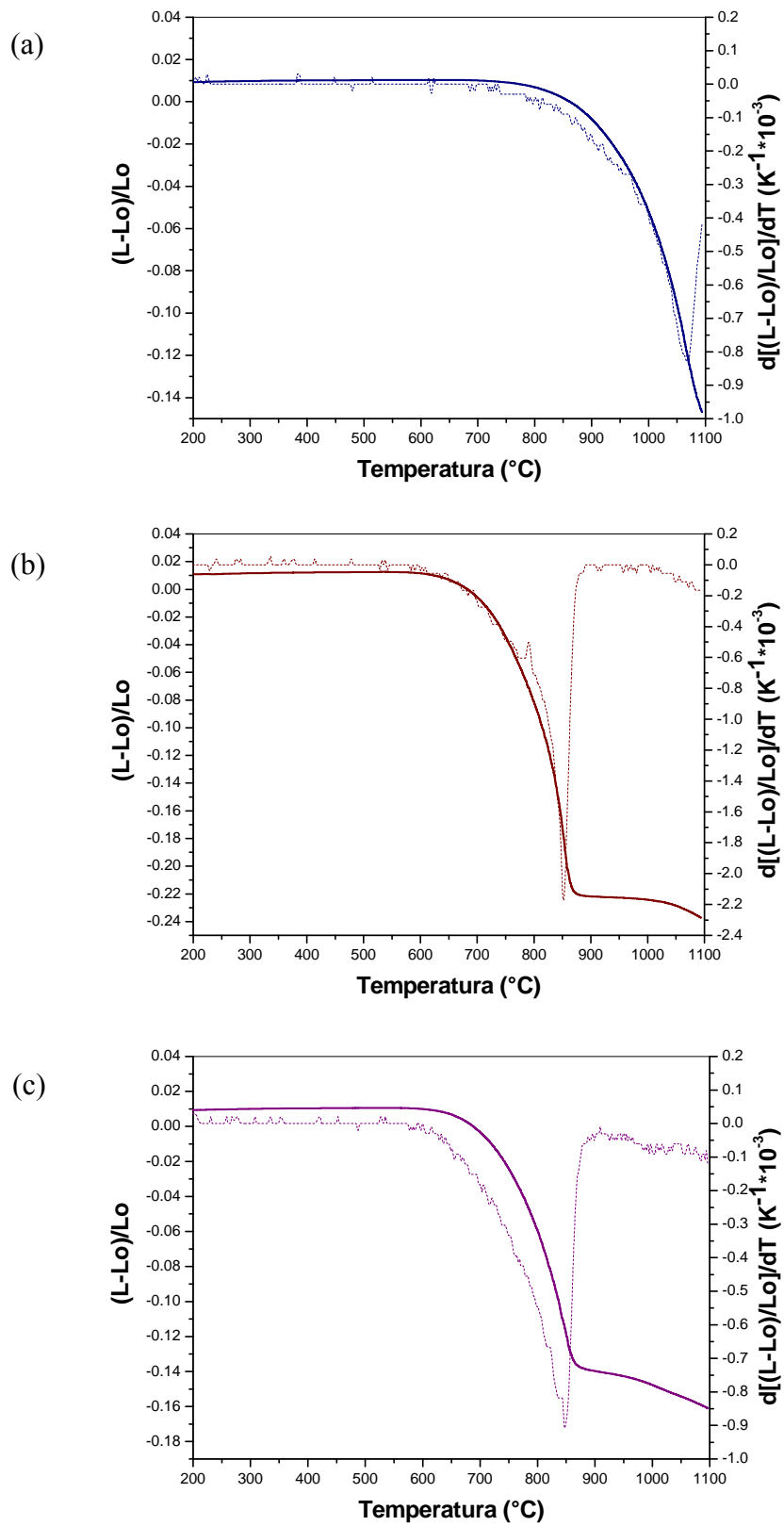


Figura 6. 2. Dilatometrías de los polvos de síntesis de las muestras: a) 8BIT3T, b) 8BIT1B y c) 8BIT1S.

En la **figura 6.3** se representan las curvas de densificación de las muestras con exceso de titanio. La máxima densificación se produce a temperaturas de 1100–1125°C. En la **figura 6.4** las curvas de densificación de las muestras 8BIT1B y 8BIT1S presentan un máximo en la densidad que disminuye con el aumento de la temperatura. Los valores de densidad correspondientes a ~98% del valor teórico¹³⁰, se obtienen a las temperaturas de sinterización de 900-950°C. Patwardhan y col.³⁵ encontraron que no existe mejora en el aumento de la densidad del BIT con las modificaciones de exceso de bismuto o de exceso de titanio ya que en todos los casos obtienen 97% del valor teórico. En este trabajo si se produce una ligera mejora, pero la mayor diferencia consiste en que las modificaciones con exceso de bismuto o silenita disminuyen la temperatura de máxima densificación. La presencia de un máximo de la densificación se ha reportado así mismo tanto en BIT sintetizado por reacción en estado sólido como en muestras obtenidas por vía química¹²⁹ y de acuerdo con los resultados aquí mostrados, un máximo de densificación se produciría cuando existe presencia de silenita o bismuto, mientras que la presencia de una fase rica en bismuto de naturaleza amorfa retrasa ese máximo en densificación hasta que no se forma fase líquida. En otras palabras, es necesaria la presencia de fase líquida para que se obtenga máxima densificación.

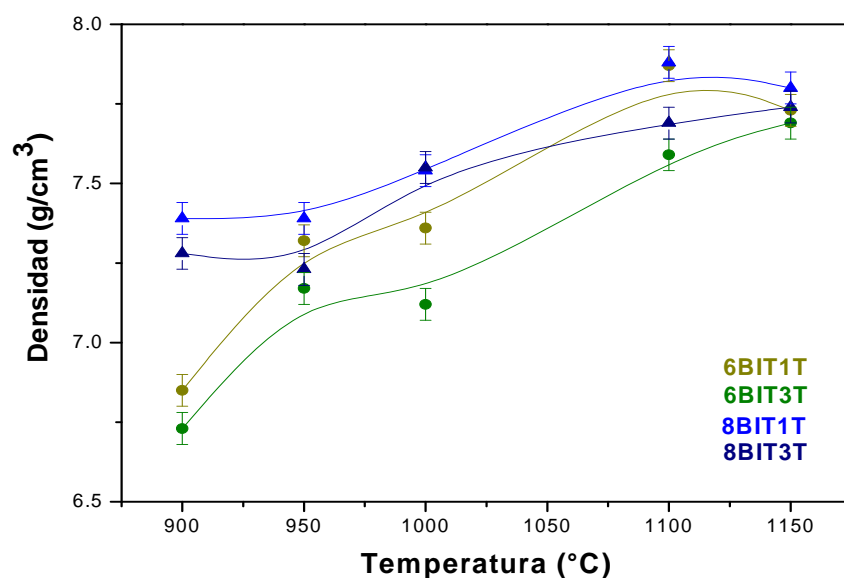


Figura 6. 3. Curvas de densidad de las muestras con exceso de TiO_2 .

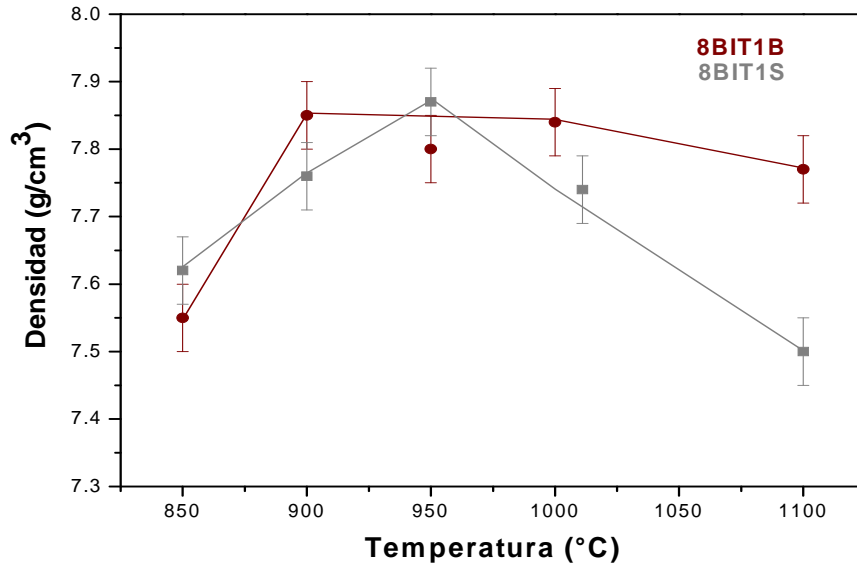


Figura 6. 4. Curvas de densidad de las muestras 8BIT1B y 8BIT1S.

En la **figura 6.5** se representan las curvas de contracción de las muestras con exceso de titanio. En dicha gráfica los valores negativos obtenidos en las muestras de 6BIT indican una expansión de las muestras a la temperatura de 900°C. El porcentaje de contracción es mayor a la temperatura de máxima densificación para las muestras 6BIT con exceso de titanio, 16-18%, que para las muestras 8BIT con exceso de titanio, 12%.

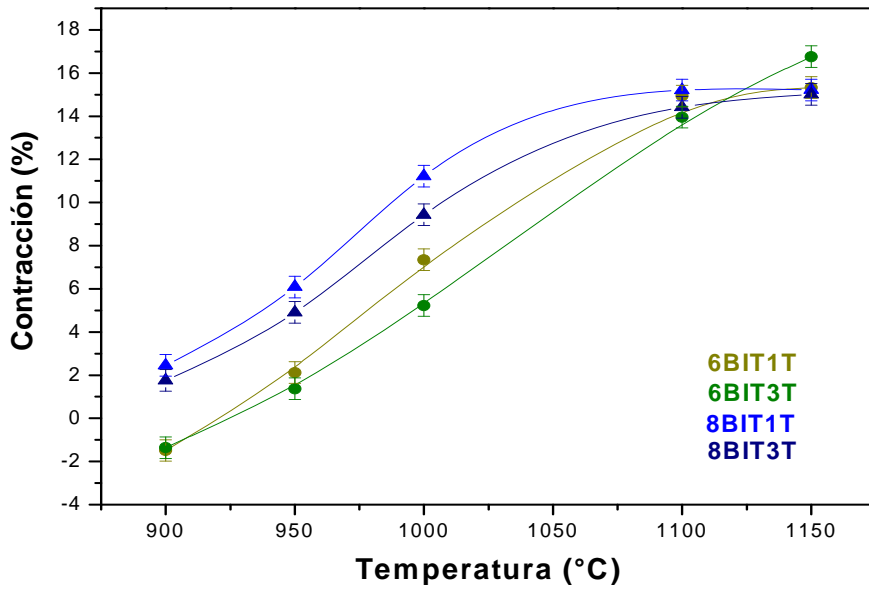


Figura 6. 5. Curvas de contracción de las muestras con exceso de TiO_2 .

En las muestras 8BIT1B y 8BIT1S, **figura 6.6**, el porcentaje de contracción alcanza así mismo un máximo para la temperatura de máxima densificación. La pérdida de densificación a mayores temperaturas lleva asociada una expansión de las muestras ya que el porcentaje de contracción disminuye.

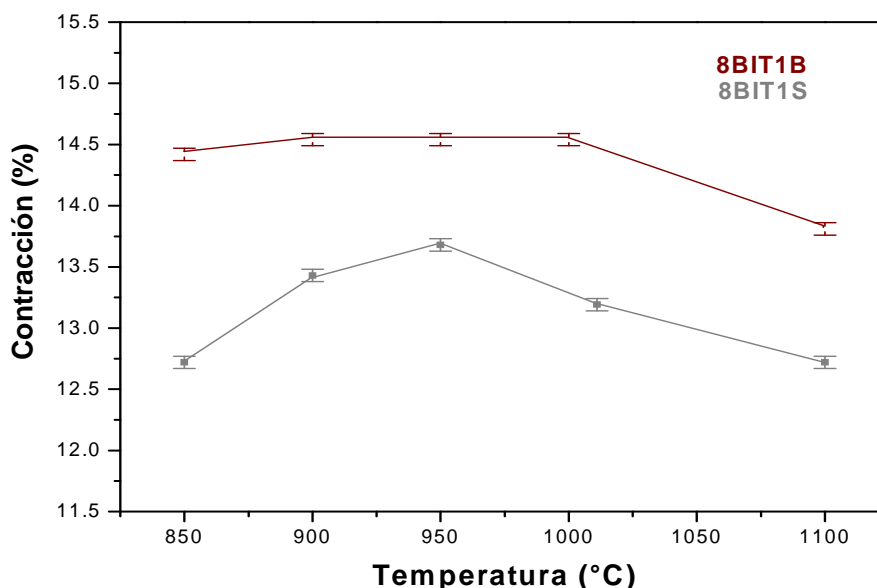


Figura 6. 6. Curvas de contracción de las muestras 8BIT1B y 8BIT1S.

De acuerdo con los estudios térmicos se observa que un exceso de bismuto o silenita aceleran la sinterización del BIT y el exceso de titanio la retrasan. Patwardhan y col.³⁵ obtienen el inicio de sinterización con exceso de bismuto a temperaturas de $\sim 800^\circ\text{C}$, esta temperatura es menor a la formación de líquido para las fases de $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$, 865°C , ó de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, 875°C . W. Chia y col.¹⁵⁸ obtuvieron una disminución de la temperatura de cristalización de las películas delgadas de BIT de $\sim 25^\circ\text{C}$ con un exceso de bismuto. Todos estos aspectos corroboran que la sinterización se produce asistida por la formación de una fase líquida rica en bismuto. En cambio, la adición de exceso de TiO_2 secuestra dicha fase rica en bismuto y produce así el retraso de la temperatura de sinterización.

6.2 Comportamiento estructural

En la **figura 6.7** se representan los patrones de difracción de rayos X de las muestras con exceso de titanio sinterizadas a 1100°C 2h. En todos los casos se observa la presencia del compuesto BIT como fase principal y la presencia de una fase secundaria identificada como $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (zona ampliada). Recientemente se ha establecido³⁵ que la fase secundaria de BIT con 1% en peso de exceso de TiO_2 es $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$. En la **figura 6.8** se observan los patrones de difracción de rayos X de las muestras 8BIT1S y 8BIT1B con la presencia del compuesto de BIT y una mayor texturación de los planos ($0\ h\ 0$) para la muestra 8BIT1B. Los parámetros de red de las muestras modificadas se recogen en la **tabla 6.1**. Los valores de los parámetros a , c y el volumen de la celda disminuyen ligeramente con el aumento del porcentaje de titanio. Los parámetros b , c y el volumen de la celda aumentan con el exceso de silenita.

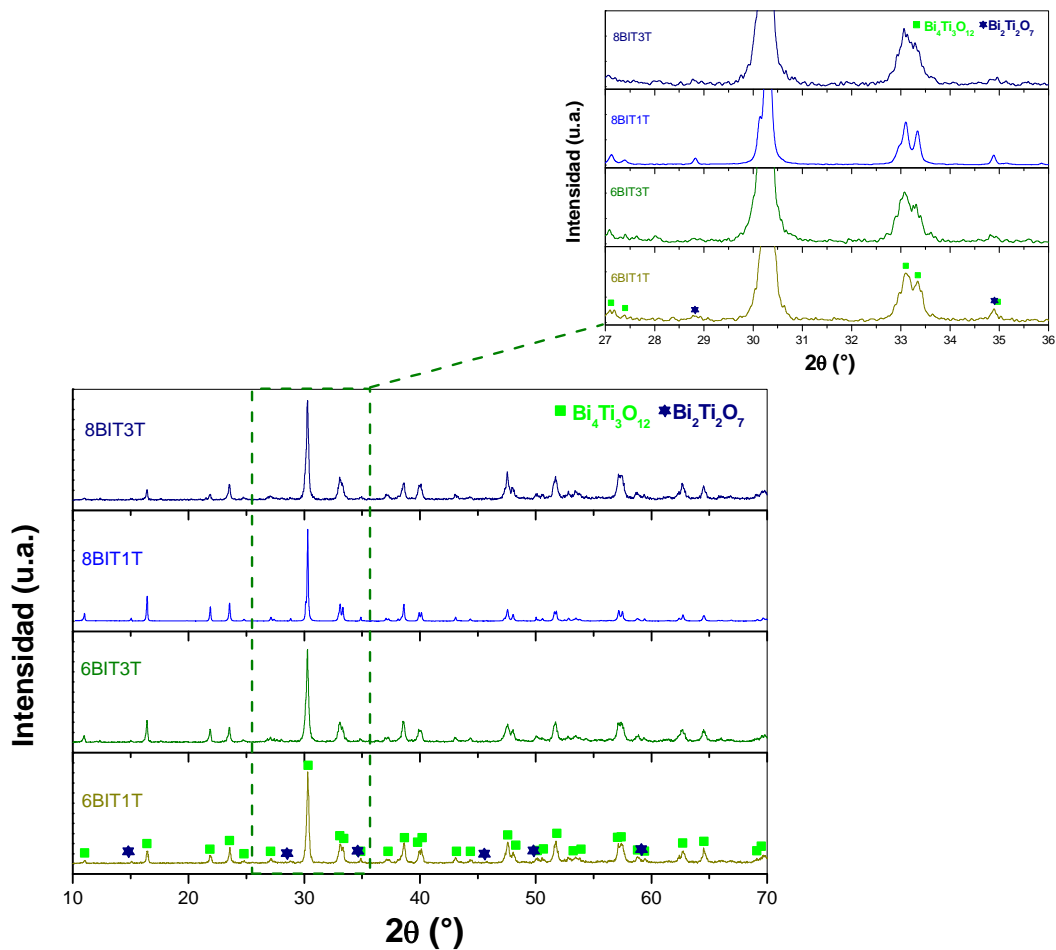


Figura 6. 7. DRX de las muestras sinterizadas a 1100°C 2h con exceso de titanio.

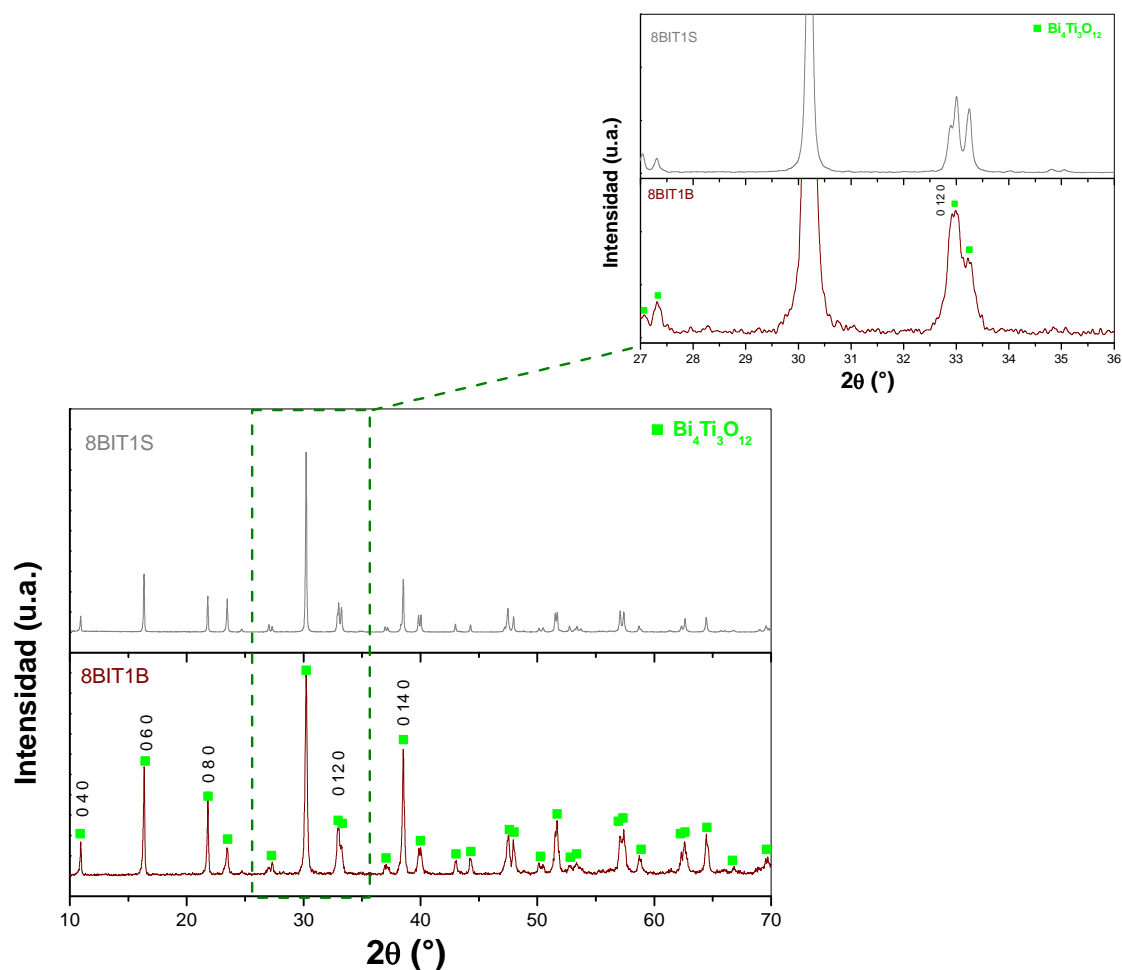


Figura 6. 8. DRX de las muestras 8BIT1S y 8BIT1B sinterizadas a 1100°C 2h.

Tabla 6. 1. Parámetros de red ($\pm 0.0005 \text{ \AA}$).

Parámetro reticular (\AA)	Teórico ⁸⁷	6BIT 1T	6BIT 3T	8BIT 1T	8BIT 3T	8BIT 1B	8BIT 1S
<i>a</i>	5.449	5.450	5.448	5.445	5.444	5.446	5.446
<i>b</i>	5.410	5.407	5.411	5.407	5.407	5.410	5.409
<i>c</i>	32.815	32.820	32.803	32.812	32.809	32.806	32.824
<i>Vol. celda</i>	967.34	967.17	967.01	966.02	965.90	966.56	966.93

Para ver si existe alguna influencia de la modificación composicional introducida en la distorsión ortorrómbica de la celda cristalina se efectuó el cálculo de dicho valor empleando la expresión $2(a-b)/(a+b)$. En la **tabla 6.2** se recogen los valores correspondientes a la distorsión ortorrómbica para las muestras estudiadas. Se observa una tendencia consistente en que con el aumento en el porcentaje de exceso de titanio y con las modificaciones de bismuto y silenita la distorsión ortorrómbica disminuye.

Tabla 6. 2 Distorsión Ortorrómica (± 0.00005).

Muestra	Distorsión Ortorrómica
6BIT	0.0077
8BIT	0.0071
6BIT1T	0.0079
6BIT3T	0.0068
8BIT1T	0.0070
8BIT3T	0.0068
8BIT1B	0.0066
8BIT1S	0.0068

6.3 Caracterización microestructural

Las micrografías MEB de las muestras con exceso de titanio, sinterizadas a 1100°C 2h se comparan en la **figura 6.9**. En todas las micrografías se observa una disminución del tamaño de grano, así como la presencia de granos con morfología tipo placas y con una relación de aspecto menor que la observada para 8BIT. La presencia de granos con morfología irregular podría en principio relacionarse con la fase secundaria identificada por DRX. En las muestras 6BIT modificadas con titanio se observa una mayor concentración de poros que en las muestras 8BIT modificadas con titanio.

En la **figura 6.10** se muestra en detalle la morfología de los granos irregulares los cuales presentan como característica una similitud con la fase líquida ya que se acoplan a los granos vecinos de forma similar a un efecto de mojado. En la muestras con 3% en peso de TiO_2 se puede apreciar la existencia de granos de tamaño inferior a $1\ \mu\text{m}$ que se encuentran atrapados dentro de los granos irregulares. La fase líquida rica en bismuto reaccionará con las partículas de TiO_2 durante la sinterización. Un enriquecimiento de TiO_2 en dicha fase produce un desplazamiento composicional hacia regiones en las que dicha fase está en estado sólido a la temperatura de sinterización empleada. Así al disolver granos de TiO_2 , la fase secundaria cristalizará durante la sinterización.

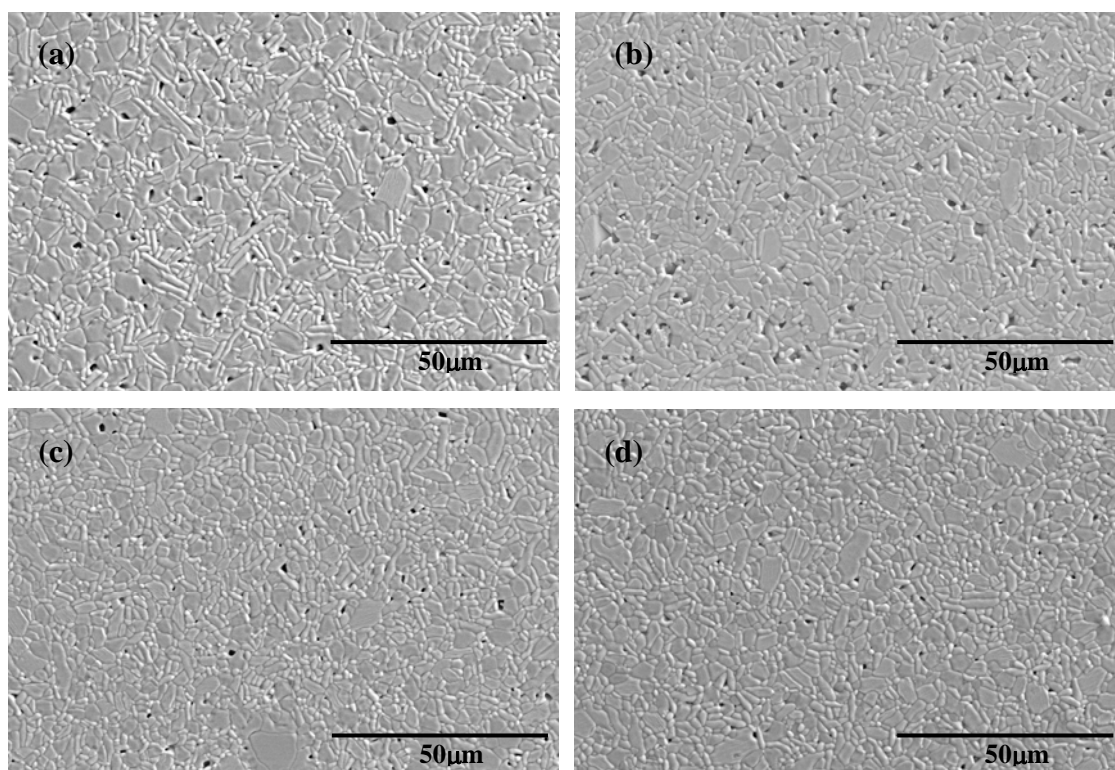


Figura 6. 9. Micrografías MEB de las muestras sinterizadas a 1100°C 2h. Ataque térmico. a) 6BIT1T, b) 6BIT3T, c) 8BIT1T y d) 8BIT3T.

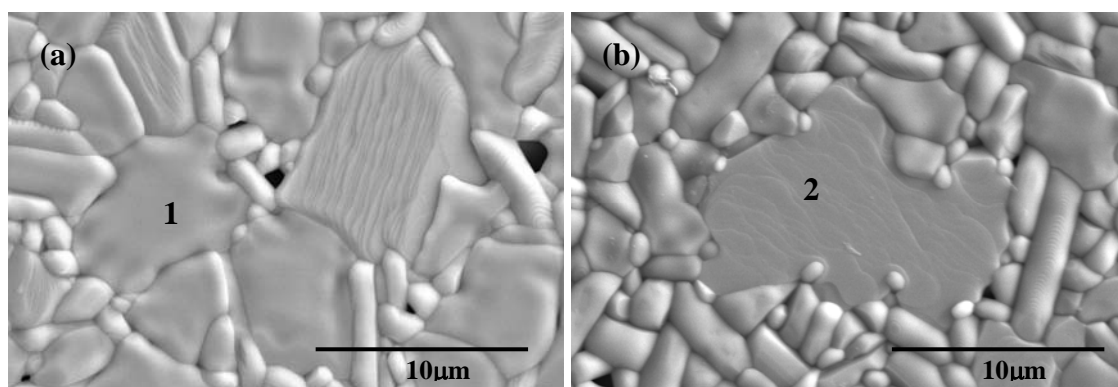


Figura 6. 10. Micrografías MEB de las muestras sinterizadas a 1100°C 2h. Ataque térmico. a) 6BIT1T y b) 8BIT3T.

Zaremba y col.¹⁵⁹ en su estudio de la morfología con la adición de TiO_2 , evidencian que los granos con forma irregular corresponden con el compuesto de $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Para analizar la composición química de los granos irregulares se realizaron estudios de EDS, **tabla 6.3**. De acuerdo a los estudios de DRX y al los EDS se concluye que los granos con morfología irregular corresponden con el compuesto $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Tabla 6. 3. Microanálisis por EDS correspondientes a los granos marcados en la figura 6.10.

	<i>Elemento</i>	<i>%Peso</i>	<i>%Átomico</i>	<i>Fórmula</i>	<i>%compuesto</i>	<i>Compuesto</i>	<i>%Teórico</i>
1	Bi	68.32	19.09	Bi_2O_3	76.17	$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	74.46 25.54
	Ti	14.29	17.42	TiO_2	23.83		
	O	17.39	63.48				
2	Bi	67.96	18.88	Bi_2O_3	75.77	$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	74.46 25.54
	Ti	14.53	17.60	TiO_2	24.23		
	O	17.51	63.52				

En la **figura 6.11** se presenta un detalle de la microestructura de la muestra 6BIT3T sinterizada a 1100°C 2h. Se aprecia la fractura de un grano que evidencia la existencia de tensiones internas de la muestra. La presencia de uniones triples de granos con ángulos de 120° indica que la sinterización se ha producido en estado sólido y la presencia de fase líquida se neutraliza debido al exceso de titanio. Dado que la fase líquida es una fase rica en bismuto, esta reaccionará con el TiO_2 para dar lugar a la formación de $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Esta fase inicialmente forma líquido así reacciona con el TiO_2 enriqueciéndose en cationes de TiO^{4+} hasta cristalizar. El exceso de titanio provocará la concentración de la fase líquida posiblemente en zonas porosas. Al aumentar la viscosidad de dicha fase líquida, ya que se eleva la temperatura de formación de líquido. De acuerdo al diagrama de fases reportado por Masuda y col.¹⁶⁰ la temperatura de fusión del $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ es 1210°C .

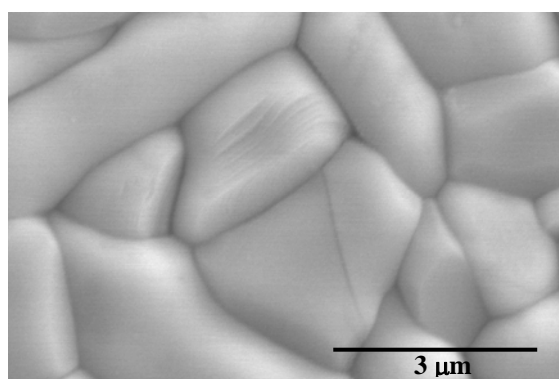


Figura 6. 11. Micrografías MEB de la muestra 6BIT3T sinterizadas a 1100°C 2h. Ataque térmico.

La adicción de un exceso de bismuto produce un efecto diferente en las muestras 8BIT1B y 8BIT1S, **figura 6.12**, con formación de placas de una relación de aspecto mayor y una disminución en longitud de placa si se comparan con las muestras sin modificaciones. El comportamiento es similar al encontrado por T. Futakuchi y col.¹⁶¹ en cerámicas modificadas con el 2% en peso en exceso de Bi_2O_3 . En cambio, Y. Wu y col.¹⁶² en un estudio realizado sobre cerámicas de titanato de bismuto dopado con lantano, obtienen un crecimiento de placa con la adición del 3% en peso en exceso de Bi_2O_3 y al aumentar el porcentaje a 3.75% en peso el tamaño promedio de grano disminuye. La adición de silenita produce mayor crecimiento de placas que la adición de Bi_2O_3 .

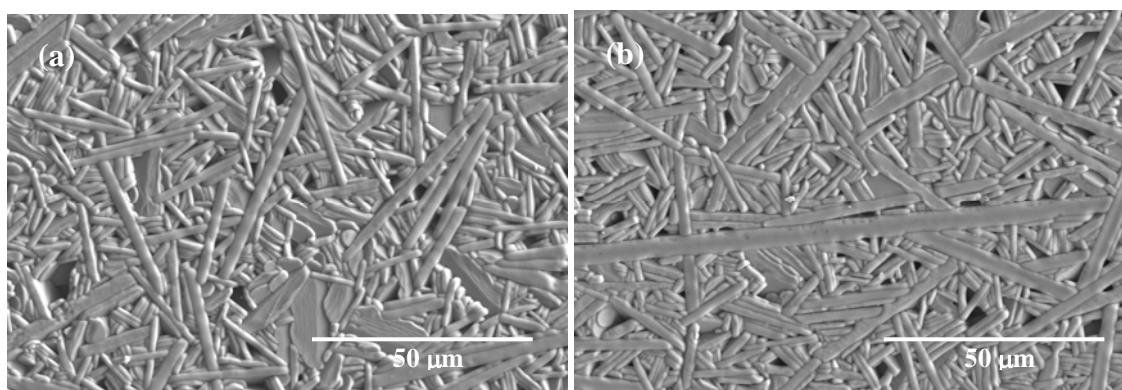


Figura 6. 12. Micrografías MEB de las muestras sinterizadas a 1100°C 2h. Ataque térmico. a) 8BIT1B y b) 8BIT1S.

En la muestra 8BIT1S, **figura 6.13**, las placas pequeñas forman colonias que se van alineando unas con otras para formar una placa de mayor tamaño. Las placas con tamaño grande presentan poros cuadrados que no están presentes en la muestra modificada con bismuto. Con lo cual se puede concluir que el exceso de bismuto ocasiona una mayor presencia de fase líquida dando origen al crecimiento de placa corroborando el efecto de dicha fase.

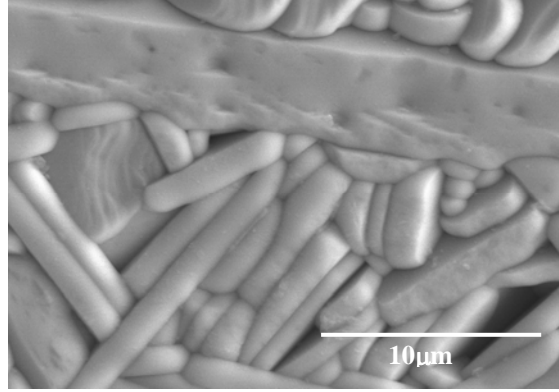


Figura 6. 13. Micrográficas MEB de la muestra 8BIT1B sinterizada a 1100°C 2h. Ataque térmico.

6.4 Relación de aspecto

La distribución de la relación de aspecto (longitud/espesor) frente al porcentaje de número de placas de las muestras modificadas con titanio y de las muestras 8BIT1B y 8BIT1S se representa en las **figuras 6.14-6.15**, respectivamente. La cuantificación de estas distribución se realizo en micrográficas con campos de 100, 200, 500 y 1000 aumentos. En todos los casos la distribución presenta un comportamiento unimodal. La adición de exceso de TiO_2 produce una disminución notable de la relación de aspecto. La mayoría de las placas presenta relaciones de aspecto inferior a 2. Por el contrario, un exceso de bismuto en forma de Bi_2O_3 ó silenita presenta una mayor distribución de relaciones de aspecto.

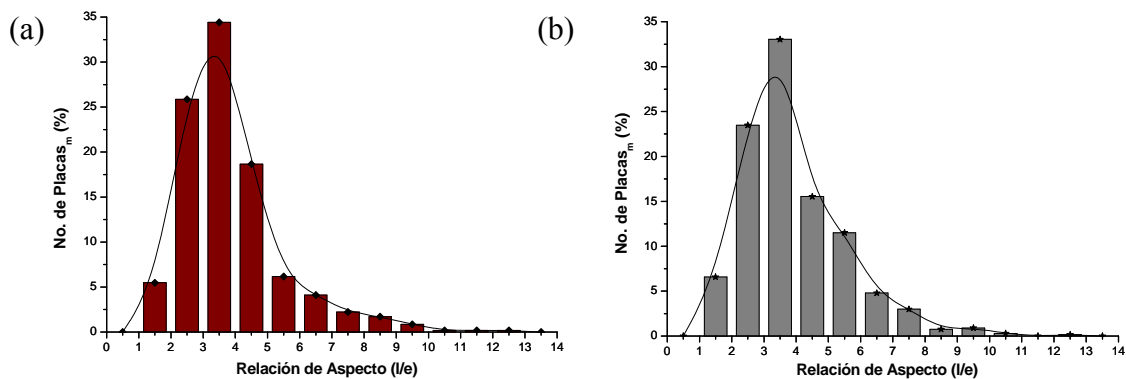


Figura 6. 14. Distribución de la relación de aspecto (longitudinal/espesor) frente al porcentaje del número de placas para las muestras sinterizadas a 1100°C 2h: a) 8BIT1B y b) 8BIT1S.

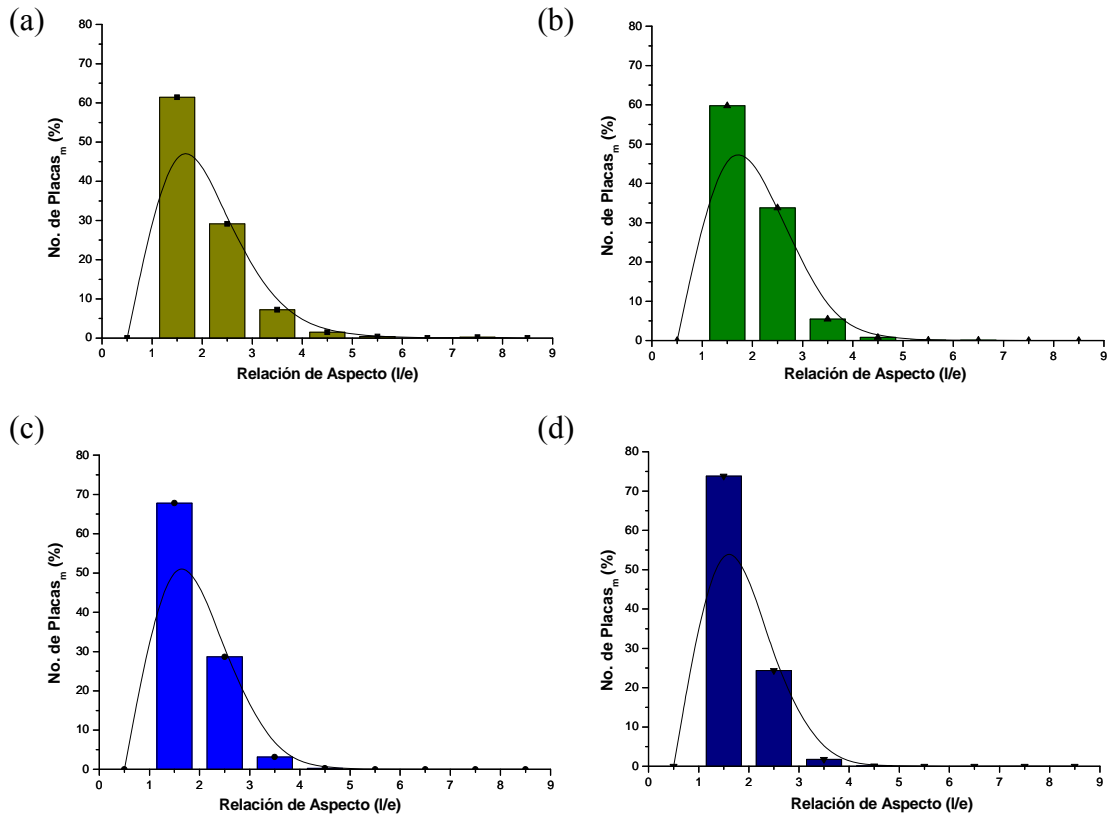


Figura 6. 15. Distribución de la relación de aspecto (longitudinal/espesor) frente al porcentaje del número de placas para las muestras sinterizadas a 1100°C 2h: a) 6BIT1T, b) 6BIT3T, c) 8BIT1T y d) 8BIT3T.

En la **tabla 6.4** se recogen los valores medios de la relación de aspecto obtenidos para las muestras modificadas. Al aumentar el exceso de titanio la relación de aspecto disminuye ligeramente. El estudio mediante síntesis hidrotermal efectuado por T. Kojima y col.¹⁶³, establece que la existencia de titanio inhibe la formación de fases secundarias y así se tiene una disminución de la relación de aspecto. Los mayores valores en la relación de aspecto se obtienen para la muestra con exceso de bismuto en forma de silenita. Comparando dichos valores con las muestras 8BIT 1100°C , **tabla 4.2**, se observa una disminución en la relación de aspecto en todos los casos que se realizan modificaciones.

Tabla 6. 4. Variación en la relación de aspecto (longitud/espesor) medio de las placas de las muestras modificadas.

Muestras	Relación Aspecto	Desviación estándar
8BIT	4.3	3.2
6BIT1T	2.0	0.8
6BIT3T	1.9	0.6
8BIT1T	1.8	0.6
8BIT3T	1.7	0.5
8BIT1B	3.8	1.6
8BIT1S	3.9	1.6

6.5 Microscopía Raman

Se registraron los espectros Raman para las muestras con exceso de titanio en la **figura 6.16** y **tabla 6.5** que son muy similares. Los picos con número de onda 154, 198, 273, 357, 462, 543, 704 y 855 cm^{-1} se encuentran desplazados a mayor frecuencia si se comparan con las muestras 6BIT y 8BIT. Este desplazamiento es un indicativo del acortamiento de los enlaces. De acuerdo con los números de onda los modos involucrados en este acortamiento de los enlaces son los modos B_{1g} , A_g y E_g . Con lo cual al añadir titanio en exceso se produce una disminución del volumen de la celda unidad, en concordancia con los resultados de DRX. Por otro lado, si se analiza con mayor detalle la zona comprendida en el rango de números de onda de $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ y el pico correspondiente al número de onda 198 cm^{-1} , se resaltan las principales diferencias originadas con el exceso de titanio, **figuras 6.17-6.18** y **tabla 6.6**.

Tabla 6. 5. Números de onda de los espectros Raman de las muestras modificadas con titanio, sinterizadas a 1100°C 2h.

Muestras	Número de onda (cm ⁻¹)														
6BIT1T	139	154	189	232	274	334	357	424	452	545	566	622	694	856	
6BIT3T	137	155	198	235	274	332	357	421	466	543	567	624	696	856	
8BIT1T	134	154	190	235	273	332	354	421	456	544	565	622	701	856	
8BIT3T	139	154	198	232	273	333	357	419	461	543	565	623	704	855	

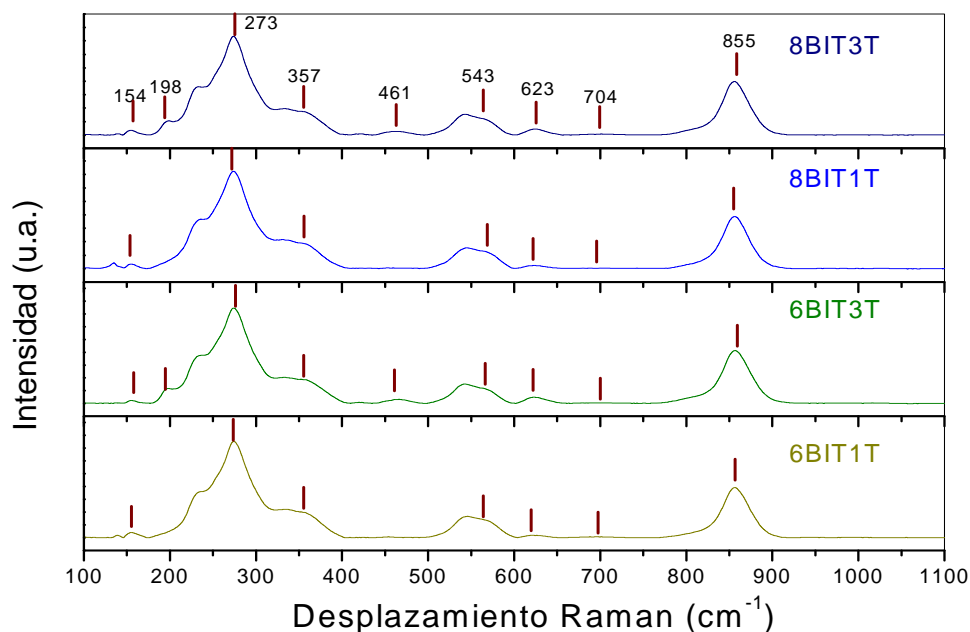


Figura 6. 16. Espectros Raman de las muestras modificadas con titanio, sinterizadas a 1100°C 2h.

Para los números de onda 424, 452 y 622 cm^{-1} se produce un aumento en las intensidades con el aumento del porcentaje de titanio, así como los picos con número de onda 452 y 622 cm^{-1} se desplazan a frecuencias mayores. Por el contrario, el pico con número de onda 424 cm^{-1} se desplaza a menores frecuencias. Estos cambios reflejados en estos tres picos indican que la estructura del BIT presenta un aumento en la incorporación de los iones Ti^{4+} dentro de los sitios B de la estructura pseudoperovskita, indicado particularmente en el pico con número de onda 622 cm^{-1} , ya que aumenta su intensidad y se acorta la distancia entre los enlaces de la cadena O-Ti-O. La presencia de restos de titanio que queda sin reaccionar está reflejada en los picos con números de onda 424 y 452 cm^{-1} , en particular el aumento en intensidad del pico 452 cm^{-1} , modo E_g del rutilo, permite confirmar dicha presencia, **figura 6.12**. En los espectros la fase $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ no se ha identificado ya que esta fase presenta una estructura cúbica típica de un pirocloro^{164,165}. Las estructuras cúbicas no dan ninguna respuesta por espectroscopía Raman.

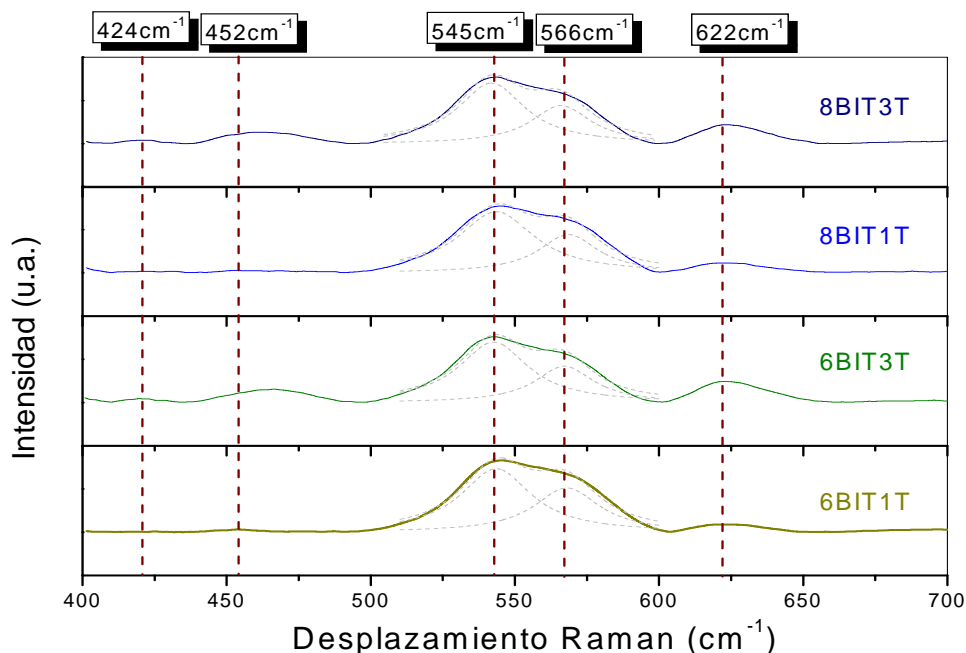


Figura 6. 17. Espectros Raman de las muestras modificadas con titanio, sinterizadas a 1100°C 2h en la zona $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$.

La zona que comprende los modos $\text{B}_{2g} + \text{B}_{3g}$ que representan los oxígenos apicales en los extremos de los octaedros TiO_6 indicados con los picos con número de onda 545 y 566 cm^{-1} también presentan cambios. Los enlaces de los oxígenos apicales con un exceso de TiO_2 se acortan ya que se desplazan a mayores frecuencias. El hombro en el número de onda 189 cm^{-1} se desplaza a mayores números de onda llegando a formar un pico para las muestras modificadas con 3% en peso de exceso de titanio. Este número de onda se corresponde con sitios A de la estructura del BIT. Un aumento de cationes en los sitios A se debe a una mayor incorporación del bismuto a la red^{33,122}. Esta incorporación de Bi en la estructura disminuye la distorsión ortorrómbica de la celda, como se ha determinado por DRX. Este pico es menos intenso para las muestras de 1% en peso de TiO_2 y evidencia la correlación con los análisis de DRX. Por tanto, un exceso de titanio añadido ocasiona que la estructura sea más simétrica.

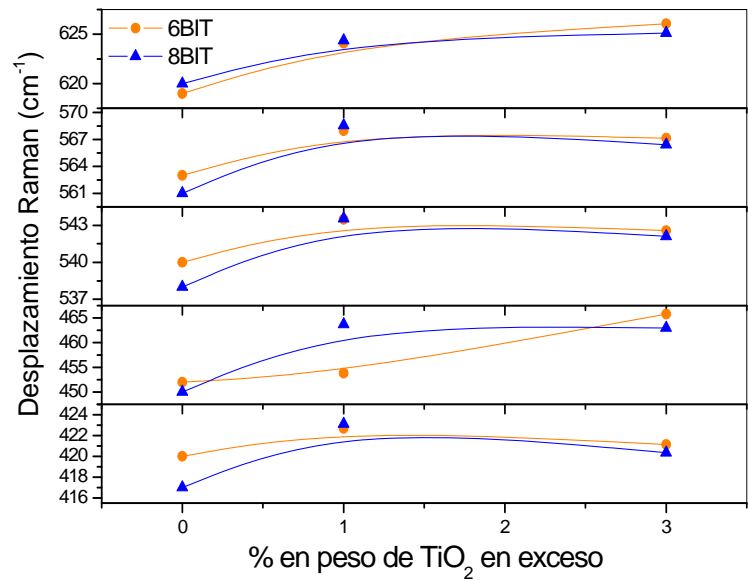


Figura 6. 18. Comportamiento de los números de onda de las muestras con exceso de titanio en la zona $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$.

Tabla 6. 6. Valores de las semianchuras de los picos $540\text{ y }566\text{ cm}^{-1}$ de las muestras con exceso de titanio, sinterizadas a 1100°C 2h.

Muestra	Número de onda (cm^{-1})	Área del pico	Áreas FMNM
6BIT1T	543.5	6.9	29
	567.9	4.4	27
6BIT3T	542.6	6.4	29
	567.1	3.2	24
8BIT1T	543.5	7.1	32
	568.5	3.5	25
8BIT3T	542.1	6.6	29
	566.4	3.2	24

Los espectros de las muestras con exceso de cationes de bismuto presentan gran similitud entre sí y a su vez con los espectros Raman de la muestra 8BIT, **figura 6.19** y **tabla 6.7**. En las muestras con exceso de bismuto los números de onda 354 , 420 , 453 , 540 y 566 cm^{-1} se desplazan a mayores frecuencias, modos de vibración B_{1g} y E_g que corresponden con vibraciones entre las capas de (Bi_2O_2) y de la estructura pseudoperovskita, así como de los oxígenos apicales. Las mayores diferencias en comparación con las muestras 8BIT se localizan en el rango de frecuencia de $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, **figura 6.20** y **tabla 6.8**.

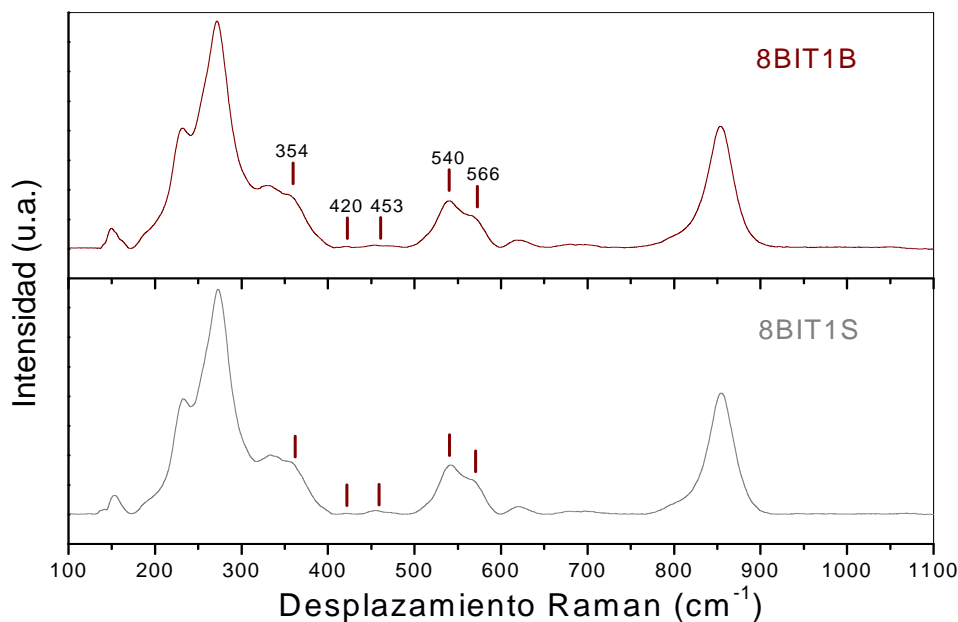


Figura 6. 19. Espectros Raman de las muestras 8BIT1B y 8BIT1S, sinterizadas a 1100°C 2h.

Tabla 6. 7. Números de onda de los espectros Raman de las muestras 8BIT1B y 8BIT1S, sinterizadas a 1100°C 2h.

Muestras	Número de onda (cm^{-1})													
8BIT1B	138	151	189	231	271	330	354	420	453	540	566	620	688	853
8BIT1S	139	153	190	232	272	332	356	422	455	541	567	619	689	854

Los picos con números de onda 420 y 453 cm^{-1} aumentan su intensidad siendo este efecto más evidente para la muestra 8BIT1S y para el número de onda 420 cm^{-1} que señala a una mayor presencia de fase rica en bismuto. Al existir mayor cantidad de fase rica en bismuto, los sitios A de la estructura pseudoperovskita se encontraran menos ocupados y así se reduce su intensidad, aspecto que se verifica con una disminución del pico con en el número de onda 189 cm^{-1} .

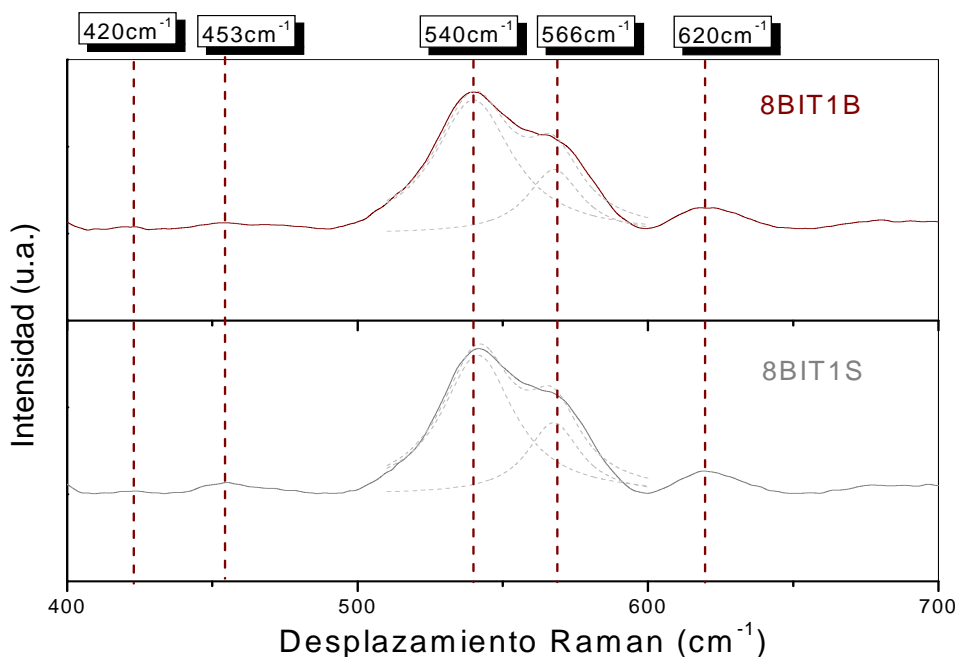


Figura 6. 20. Espectros Raman de las muestras 8BIT1B y 8BIT1S, sinterizadas a 1100°C 2h en la zona $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$.

Tabla 6. 8. Valores del área de los picos y de las semianchuras de las muestras 8BIT1B y 8BIT1S, sinterizadas a 1100°C 2h, zona $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$.

Muestra	Número de onda (cm^{-1})	Área del pico	Áreas FMNM
8BIT1B	420.8	0.04	8
	457.4	0.42	35
	539.9	7.84	32
	567.7	2.60	22
	621.2	2.03	34
8BIT1S	422.5	0.07	9
	456.2	0.49	23
	541.4	7.56	30
	567.5	2.87	22
	621.0	0.93	21

También se observan variaciones en los picos con número de onda 540 y 566 cm^{-1} siendo su forma muy similar a la muestra 8BIT, mientras que las muestras con exceso de titanio presentan picos más esbeltos. Esta diferencia en la semianchura de los picos para los números de onda 540 y 566 cm^{-1} en las muestras con exceso de cationes de bismuto y las muestras con exceso de titanio se debe a las diferencias en los tamaños de

placas. Los picos más ensanchados corresponden con placas de tamaño más pequeño y menor relación de aspecto, muestras con exceso de titanio.

6.6 Propiedades Eléctricas

6.6.1 Respuesta Dieléctrica

La variación de la constante dieléctrica y del factor de pérdidas eléctricas con la temperatura en función de la frecuencia para las muestras modificadas se representa en las **figuras 6.21-6.23**.

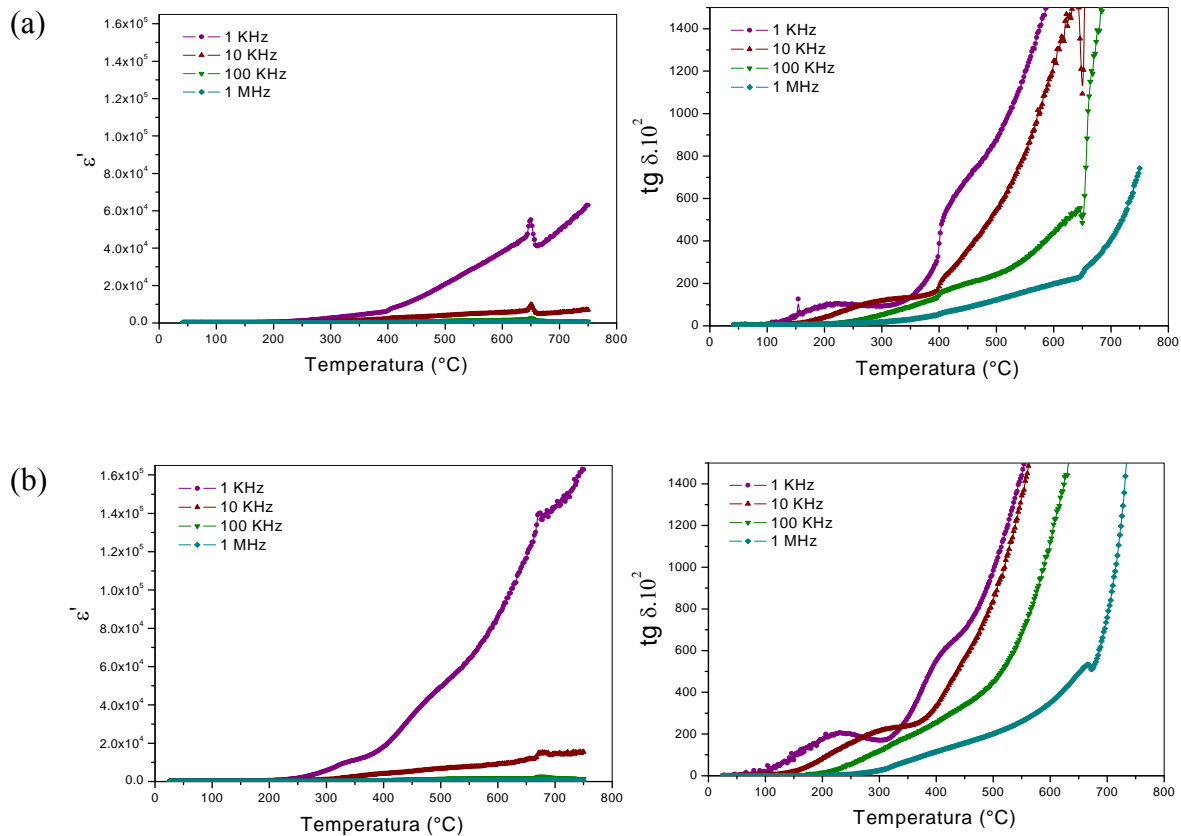


Figura 6. 21. Variación de la constante dieléctrica y de las pérdidas con la temperatura de las muestras: a) 8BIT1T y b) 8BIT1B, sinterizadas a 1100°C 2h.

Al comparar estos resultados con los encontrados para 8BIT, **figura 5.2**, se observa que los valores de la constante dieléctrica aumentan para la muestra 8BIT1B, mientras que la adición de TiO_2 produce una disminución de las anomalías eléctricas. Esta variación en las anomalías parece indicar que en las muestras modificadas con titanio tanto las

vacantes de oxígeno como de bismuto disminuyen al igual que ocurre cuando las muestras son dopadas con cationes donadores^{133,166}. El exceso de titanio favorece la eliminación de la fase secundaria que pasa a formar BIT ó $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y una disminución de la ortorrombicidad por aumento de cationes Ti^{4+} en la capa pseudoperovskita. Estos datos apuntan a la disminución de los defectos estructurales. Con el exceso de TiO_2 disminuyen las anomalías eléctricas.

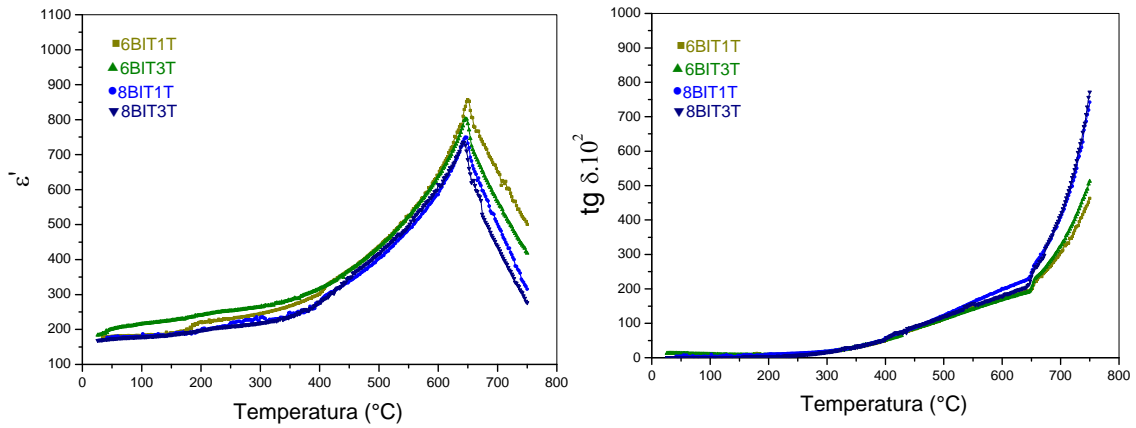


Figura 6. 22. Variación de la constante dieléctrica y de las pérdidas con la temperatura de las muestras con exceso de titanio a 1MHz, sinterizadas a 1100°C 2h.

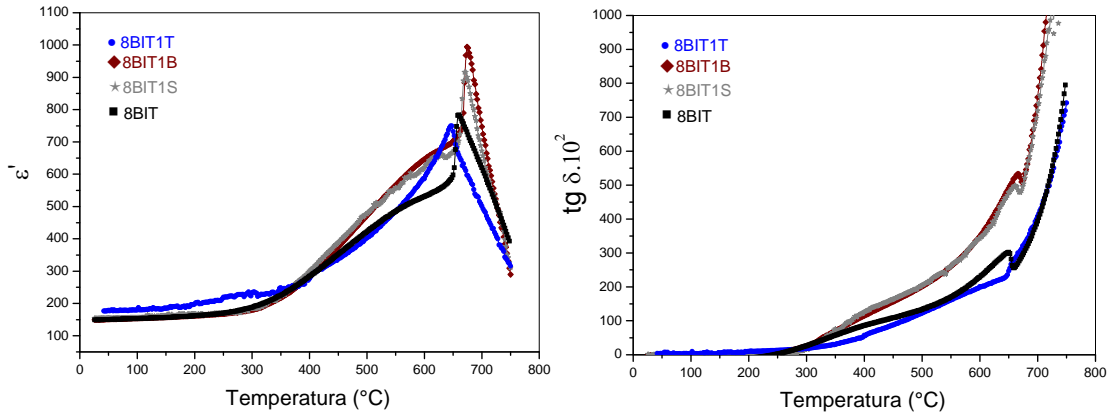


Figura 6. 23. Variación de la constante dieléctrica y de las pérdidas con la temperatura de las muestras: 8BIT, 8BIT1T, 8BIT1B y 8BIT1S a 1 MHz, sinterizadas a 1100°C 2h.

En la **tabla 6.9** se recogen los valores de la constante dieléctrica a temperatura ambiente de las muestras modificadas. En todas las muestras modificadas con exceso de titanio se aprecia un aumento de los valores de la constante dieléctrica. Zhang y col.^{167,168}

atribuyen dicho aumento a la disminución de las vacantes de Bi^{3+} . Por otro lado, en las muestras con exceso de cationes de bismuto los valores de constante dieléctrica permanecen similares a los encontrados para la muestra 8BIT.

Tabla 6. 9. Constantes dieléctricas a temperatura ambiente (1 MHz) y valores de la Temperatura de Curie.

Muestra	ϵ' a T.A. (± 5)	Temperatura de Curie ($^{\circ}\text{C}$)
8BIT	149	662
6BIT1T	177	650
6BIT3T	183	648
8BIT1T	176	648
8BIT3T	168	644
8BIT1B	149	674
8BIT1S	154	672

La temperatura de Curie para las muestras modificadas disminuye con el aumento en el porcentaje de exceso de titanio añadido, **tabla 6.9**, que puede ser relacionarse con la reducción en la distorsión de la red cristalina^{169,170}, **tabla 6.2**. Por el contrario, un exceso de fase secundaria produce un aumento de la temperatura de Curie de las muestras 8BIT1B y 8BIT1S, que estaría en contradicción con su menor distorsión ortorrómbica y que podría relacionarse con un mayor contenido de vacantes de oxígeno.

La variación de la constante dieléctrica vs frecuencia de las muestras modificadas experimenta una dispersión a bajas frecuencias, que es más acentuadas en las muestras con exceso de fase rica en bismuto, **figura 6.24**. La dispersión disminuye en las muestras con exceso de TiO_2 y aumenta con el exceso de fase rica en bismuto. Como se estableció que la dispersión a baja frecuencia está relacionada con la presencia de fase intergranular, estas medidas confirman nuevamente esa correlación.

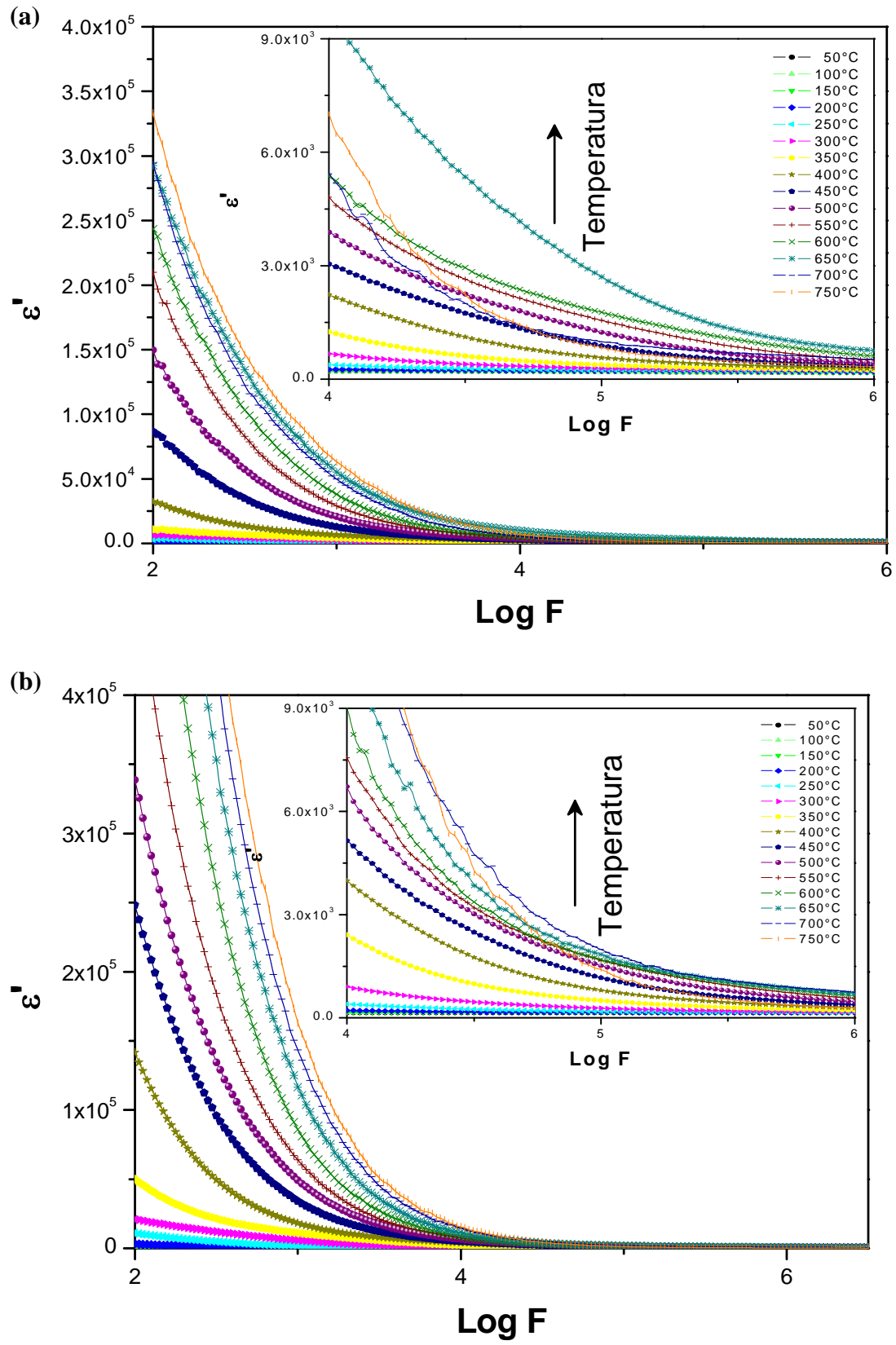


Figura 6. 24. Parte Real de la constante dieléctrica en función de la frecuencia para las muestras: a) 8BIT1T y b) 8BIT1B.

6.7 Microscopía Raman con Temperatura

La evolución de los espectros Raman con la temperatura para 8BIT, 8BIT1T y 8BIT1B se muestran en las **figuras 6.25-6.28**. Los modos Raman desaparecen al aumentar la temperatura debido a un aumento en la simetría cristalina. Se pueden determinar tres rangos de temperatura donde se producen los principales cambios de los picos: a) hasta 250°C donde los picos no presentan cambios significativos; b) de 300 a 600°C donde ciertos modos sufren desplazamientos en su número de onda y disminución en la intensidad, correspondiendo con los fenómenos de anomalía dieléctrica característicos del BIT cerámico; c) de 650 a 750°C , donde se observa una disminución notable en los modos Raman como consecuencia del cambio estructural del BIT, que pasa de una fase ortorrómbica a una fase tetragonal a 675°C .

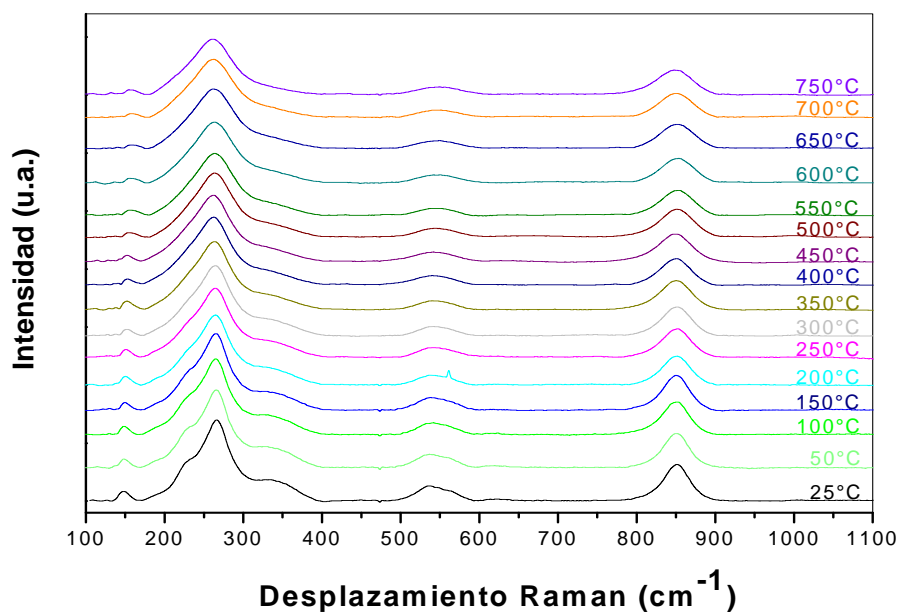


Figura 6. 25. Efecto de la temperatura en los espectros Raman de la muestra 8BIT, sinterizadas a 1100°C 2h.

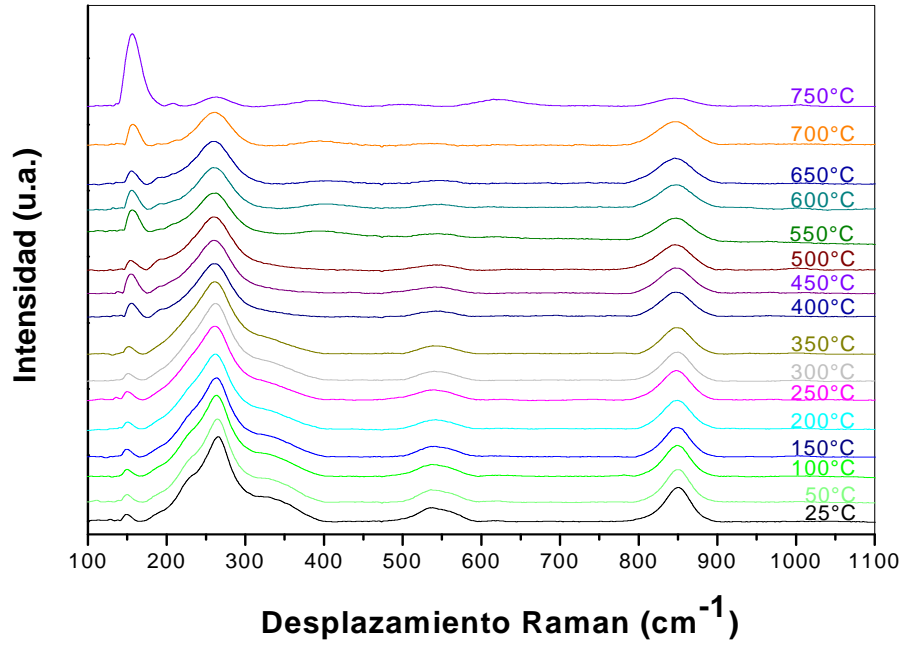


Figura 6. 26. Efecto de la temperatura en los espectros Raman de la muestra 8BIT1T, sinterizadas a 1100°C 2h.

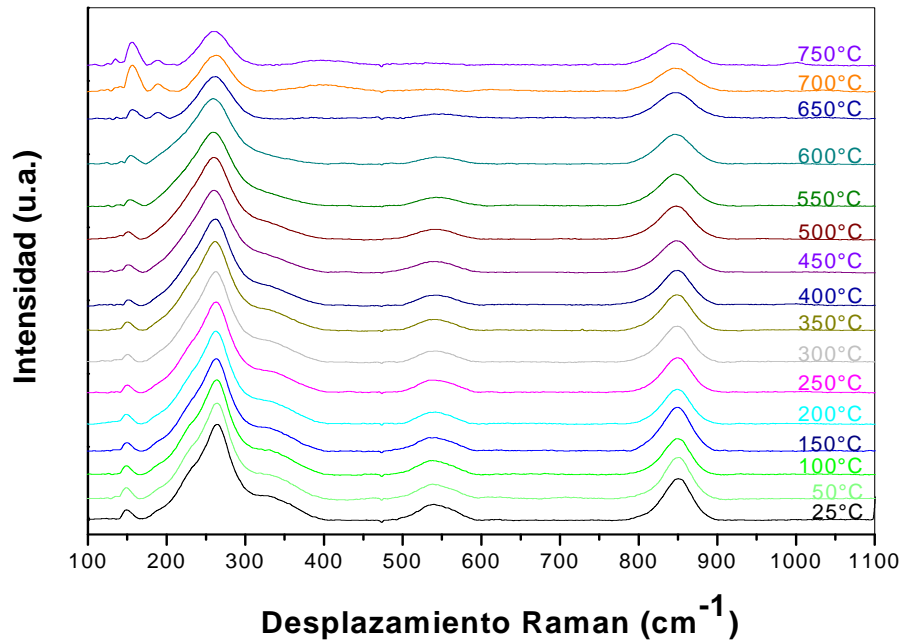


Figura 6. 27. Efecto de la temperatura en los espectros Raman de la muestra 8BIT1B, sinterizadas a 1100°C 2h.

La evolución del espectro Raman con la temperatura es muy similar para las distintas muestras en el primer rango de temperatura 25 a 350°C. En cambio, a temperaturas superiores la evolución de los espectros es diferente. El principal cambio se observa para la muestra 8BIT1T en comparación con 8BIT y 8BIT1B en el pico con número de onda 150 cm^{-1} que aumenta notablemente su intensidad con la temperatura. En este rango la disminución de la intensidad de los modos Raman $B_{2g} + B_{3g}$ presentan un comportamiento similar en las distintas muestras. La evolución de las muestra con exceso de Bismuto y la muestra estequiométrica es muy similar y la mayor diferencia está en el aumento de la intensidad de número de onda 150 cm^{-1} , si bien este aumento es menos notable que el producido con exceso de TiO_2 . En la **figura 6.28** se compara la evolución de los principales desplazamientos en los números de onda con la temperatura.

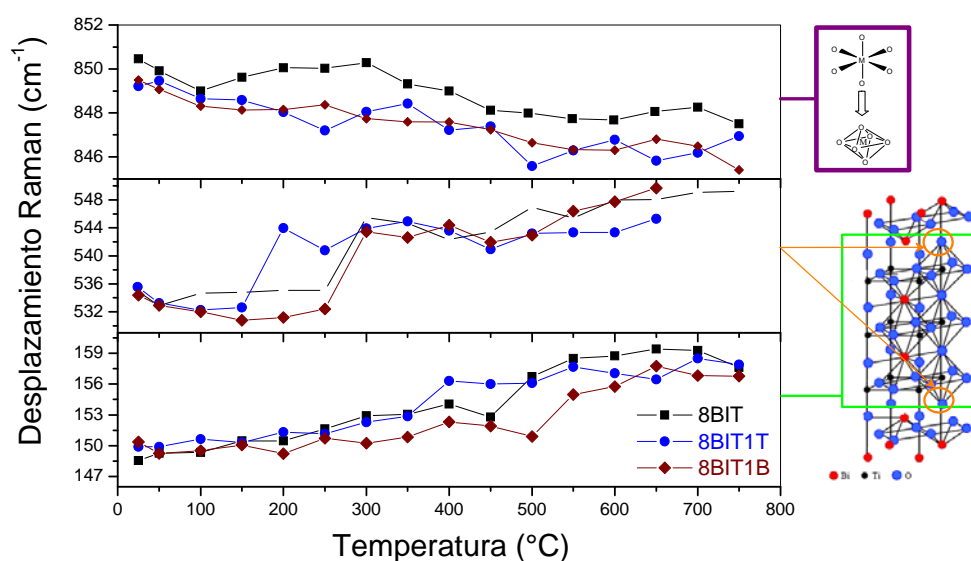


Figura 6. 28. Desplazamiento de los números de onda frente a la temperatura de las muestras 8BIT, 8BIT1T y 8BIT1B.

Para las distintas muestras el modo Raman $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$ presenta un desplazamiento a mayores números de onda con la temperatura, con un salto a temperaturas intermedias que en el caso de las muestras estequiométricas con exceso de bismuto se produce a temperaturas $\sim 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y para la muestra con exceso de TiO_2 a $\sim 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Este modo Raman se atribuye a los modos B_g de los átomos de O^{2-} en la estructura pseudoperovskita y las capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. Tanto el tipo de vibración como la

temperatura, a la que se produce el salto en el desplazamiento Raman, se atribuye a los procesos de conducción por salto iónico por parte de las vacantes de oxígeno. De forma análoga el modo Raman $\sim 536 \text{ cm}^{-1}$ tienden a desplazarse a números de onda mayores $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$. Las muestras con exceso de TiO_2 presentan un salto en este desplazamiento a temperaturas $\sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que las muestras 8BIT y 8BIT1B se produce a temperaturas superiores $\sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$. Este modo Raman corresponde con las vibraciones de los oxígenos apicales y la temperatura a la que se produce el salto en el desplazamiento se puede asociar con las anomalías dieléctricas por conducción de vacantes de oxígeno. El modo Raman de 848 cm^{-1} disminuye su número de onda con la temperatura produciéndose pequeñas retenciones en la disminución para las temperaturas en las que se produce los saltos con los desplazamientos de los modos a 150 y 550 cm^{-1} . Este modo representa las vibraciones de los octaedros TiO_6 a lo largo del eje c . El desplazamiento a menor número de onda implica que los enlaces en los octaedros con la temperatura se alargan. Uno de los posibles fenómenos involucrados correspondería con una disminución en la rotación de los octaedros que estaría corroborado por la disminución de la distorsión de la estructura cristalina, una estructura más tetragonal y que se corresponde con el modo de las muestras distorsionadas presentan una mayor contribución a la anomalía dieléctrica. La disminución en la rotación de los octaedros de oxígeno esta en correlación con el acortamiento de la distancia de los oxígenos apicales y de los oxígenos de la estructura de la capa de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$.

6.8 Análisis de la Conductividad Eléctrica

Los diagramas de impedancia de las muestras modificadas presentan la contribución de diferentes zonas electroactivas, **figura 6.29**, interior de grano y bordes de grano 1 y 2 (BG1 y BG2). También se observa la existencia de una resistencia pura, R_{NZ} . El comportamiento de 8BIT1B y 8BIT1S se asemeja al de 8BIT pero posee una menor resistencia. La incorporación de exceso de titanio produce un comportamiento similar al de las muestras 8BIT sinterizadas a baja temperatura, esto es, con tamaños de placa pequeños, encontrando que aumenta la resistencia con el porcentaje de exceso de titanio.

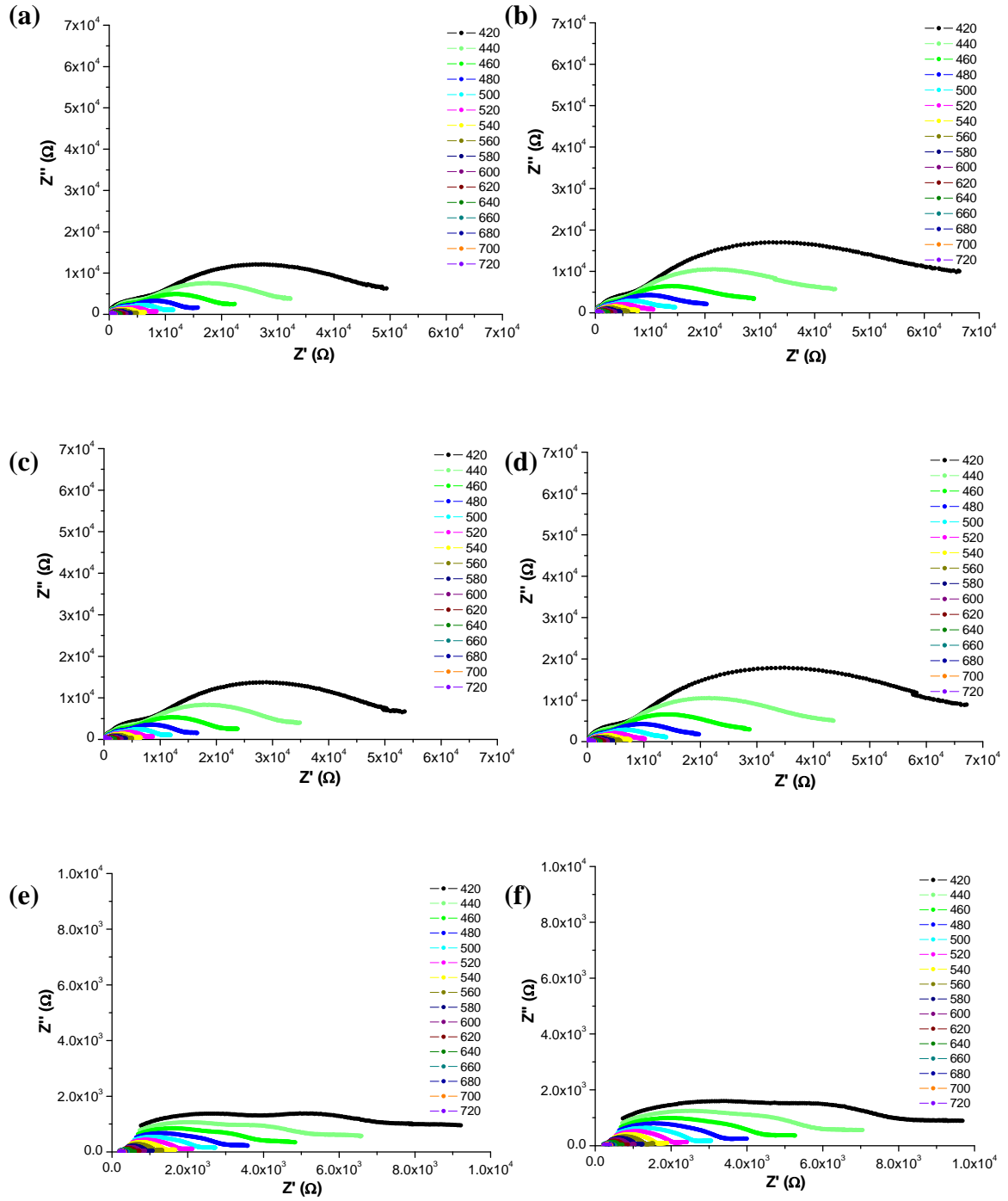


Figura 6. 29. Arcos de impedancia de las muestras sinterizadas a 1100°C 2h: a) 6BiTi1T , b) 6BiTi3T , c) 8BiTi1T , d) 8BiTi3T , e) 8BiTi1B y f) 8BiTi1S .

Los espectros de las curvas de Z'' y M'' frente a la frecuencia de las muestras modificadas, **figura 6.30**, confirman la similitud de comportamiento encontrada mediante los arcos de impedancia. Se establece por tanto una correspondencia entre una mayor resistencia y la existencia de tres regiones electroactivas y un tamaño pequeño de placa. Mientras que la resistencia disminuye con el crecimiento de placa y el aumento de la relación de aspecto para dar una respuesta en impedancia caracterizada por dos regiones electroactivas.

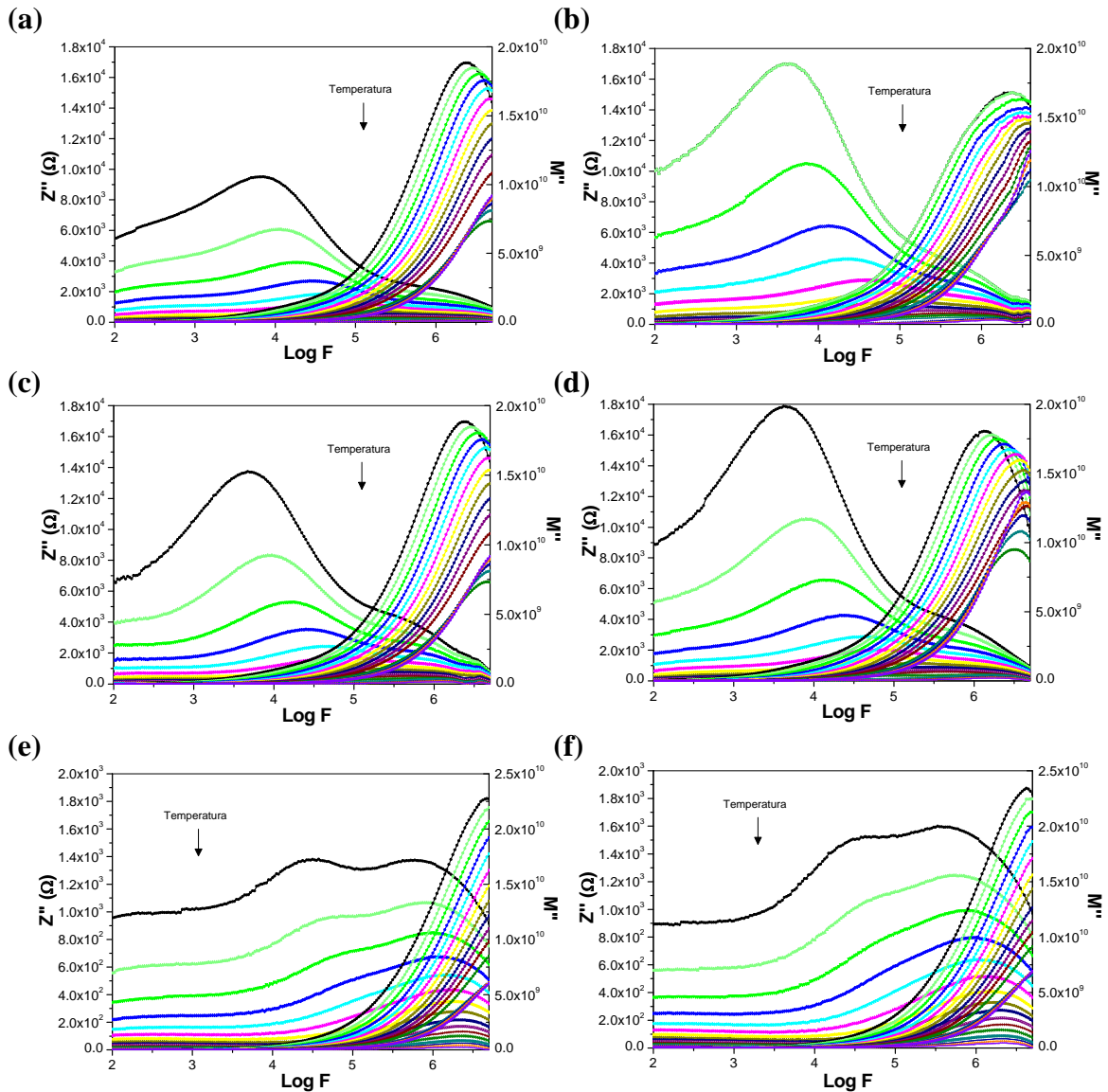


Figura 6. 30. Curva Debye de las muestras sinterizadas a 1100°C 2h: a) 6BIT1T, b) 6BIT3T, c) 8BIT1T, d) 8BIT3T, e) 8BIT1B y f) 8BIT1S.

Para evaluar el comportamiento de la resistencia pura, R_{NZ} , siguiendo el proceso previamente establecido, se restaron los valores de la resistencia del equipo de medición R_E . La **figura 6.31** muestra los valores de R_{NZ} en función de la temperatura de las muestras modificadas. A $T > T_c$ la pendiente de las curvas es muy similar entre sí y con la correspondiente a las muestras sin modificantes, presentando un aumento de la resistencia con la temperatura. Sin embargo, el comportamiento de la pendiente para $T < T_c$ es diferente y depende tanto del modificante como de su porcentaje. En el caso de las muestras modificadas con el 3% en peso de exceso de titanio se produce un aumento de la resistencia con la temperatura, de forma similar a las muestras estequiométricas. En cambio las muestras modificadas con 1% en peso de exceso de titanio presentan una resistencia casi constante en un amplio rango de temperaturas. En las muestras modificadas con exceso de TiO_2 los valores de R_{NZ} a baja temperatura aumentan más rápidamente. Para las muestras con exceso de bismuto, 8BIT1B y 8BIT1S, el aumento inicial de la resistencia R_{NZ} es menor y posteriormente disminuyen mostrando una respuesta negativa de la resistencia con la temperatura.

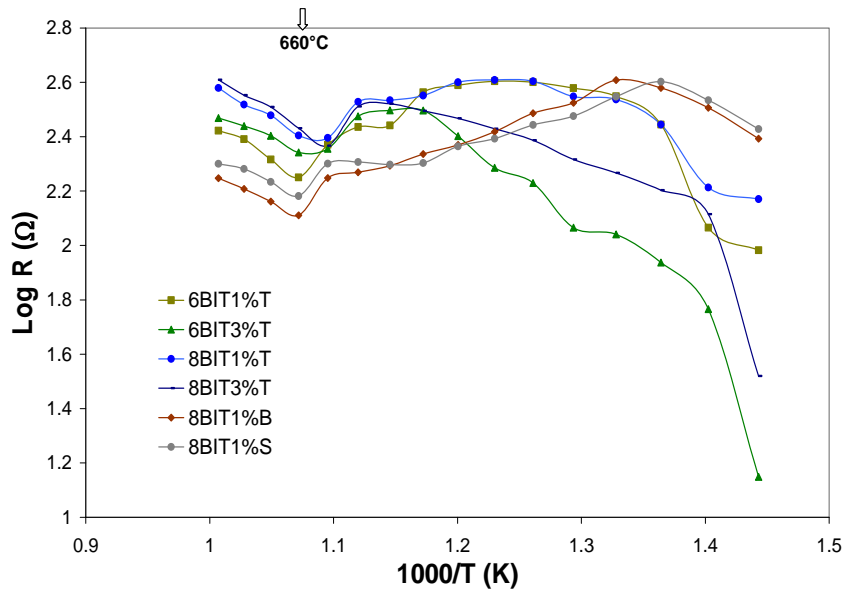


Figura 6. 31. Resultante de $R_{NZ} - R_E$ en función de la temperatura.

La presencia de la resistencia se relaciona al aumento de la polarización asociado con los fenómenos de movilidad de las vacantes de oxígeno y procesos de salto iónico. Dichos procesos implican una disminución de la carga bloqueada en el material en las

regiones en las que se puede producir una barrera de potencial, esto es, bordes de grano o en regiones de electrodo. El cambio en la pendiente implica una variación en el proceso que requiere evaluar el comportamiento de la conducción en el material.

En la **figura 6.32** para muestras sinterizadas a 1100°C se representa la dependencia con la temperatura de la conductividad total obtenidas a partir del análisis de impedancia, descartando los valores de R_{NZ} de las muestras modificadas con titanio, 8BIT1B y 8BIT1S. Se incluye la muestra 8BIT como referencia. En las curvas se observa una ligera variación de la pendiente a partir de $T > 640^\circ\text{C}$ que puede asociarse con el aumento de la conductividad electrónica del BIT¹⁴⁶. El cambio de pendiente es más relevante para la muestra modificada con exceso de Bi_2O_3 . A $T < 640^\circ\text{C}$ para las muestras con exceso de TiO_2 se observa que la conductividad total aumenta con la relación de aspecto de acuerdo con la ley exponencial establecida⁴¹. Siendo los valores de conductividad para la muestra 8BIT1T similares a los reportados⁴¹. En cambio las muestras modificadas con exceso de Bi_2O_3 no satisfacen dicha relación ya que aumenta su conductividad mientras que la relación de aspecto disminuye. Por tanto la conductividad depende además de la relación de aspecto de forma, con la naturaleza del borde de grano que está determinada por la estequiometría. Los valores de conductividad para la muestra 8BIT1B son similares a los reportados¹⁶².

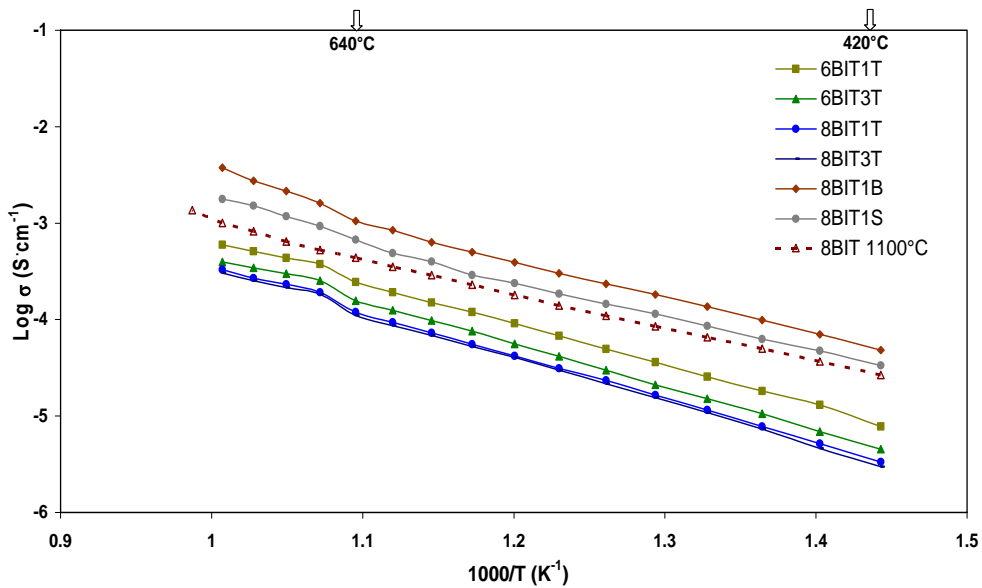


Figura 6. 32. Conductividad total frente a la temperatura.

En la **tabla 6.10** se recogen los valores de energía de activación (E_a), así como el valor del coeficiente de regresión (Cr) de las muestras modificadas. Tanto en el rango de temperatura en el que la muestra es ferroeléctrica ($420\text{-}640^\circ\text{C}$) como en el rango en el que las muestras es paraeléctrica ($640\text{-}720^\circ\text{C}$). Se observa que las muestras modificadas con 3% en peso de exceso de titanio posee un valor más elevado que las muestras modificadas con 1% en peso de exceso de titanio.

Tabla 6. 10. Valores de la Energía de Activación de las muestras modificadas con titanio, 8BIT1B y 8BIT1S.

Temp ($^\circ\text{C}$)	E_a (eV) $T < T_c$ 420-640 $^\circ\text{C}$	Cr	E_a (eV) $T > T_c$ 640-740 $^\circ\text{C}$	Cr
8BIT 1100$^\circ\text{C}$	0.69	0.999	0.89	0.988
6BIT1T	0.84	0.999	0.82	0.948
6BIT3T	0.88	0.999	0.84	0.921
8BIT1T	0.88	0.999	0.92	0.950
8BIT3T	0.89	0.998	0.93	0.934
8BIT1B	0.75	0.999	1.21	0.993
8BIT1S	0.72	0.997	0.94	0.991

En la **figura 6.33** se representan los valores de conductividad pertenecientes a la zona de interior de grano de las muestras modificadas. Las muestras más conductoras son aquellas modificadas con Bi_2O_3 y silenita. La incorporación de TiO_2 produce una disminución de los valores de conductividad del interior de grano. Esta disminución es más acusada si el porcentaje de exceso de TiO_2 es mayor o si este óxido de titanio se incorpora previamente a completar la reacción de formación de BIT, esto es, si se incorpora a la muestra 6BIT. Este hecho implica que la conductividad del interior de grano varía con la composición del material. Un exceso de bismuto en la muestra produce tanto un aumento de la conductividad para $T < T_c$ como de la conductividad electrónica para $T > T_c$. Por contrario, el exceso de TiO_2 favorece la disminución de la conductividad en todo el rango, si bien no se elimina la presencia de conducción electrónica para $T > T_c$. En este punto se debe resaltar que las muestras de una misma composición 8BIT y 6BIT mostraron diferencias en la conducción electrónica relacionadas con la presencia de fase secundaria para tamaños de placa pequeños. Sin embargo, dicha conducción electrónica disminuye con el crecimiento de la relación de aspecto, debido a la localización de la fase secundaria como fase amorfa aislada ya sea

en borde de grano o en el interior de las placas de mayor tamaño. El crecimiento de placa en las muestras modificadas con exceso de bismuto no eliminan los procesos de conducción electrónica probablemente debido a una mayor presencia de fase secundaria rica en bismuto, que además favorece la reducción de la distorsión ortorrómbica. En la **tabla 6.11** se recogen los valores de la E_a y sus coeficientes de regresión de las muestras modificadas en el interior de grano. Los valores de E_a son mayores a los de la muestra 8BIT.

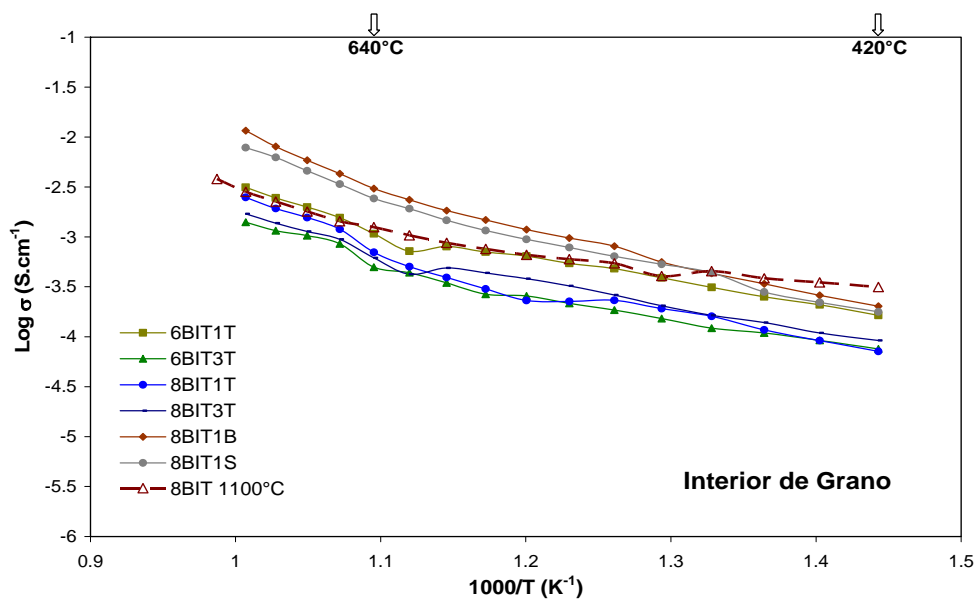


Figura 6. 33. Conductividad en la zona de alta frecuencia frente a la temperatura (Zona electroactivas del interior de grano).

Tabla 6. 11. Valores de la Energía de Activación de las muestras modificadas con titanio, 8BIT1B y 8BIT1S (Zona electroactivas del interior de grano).

Temp (°C)	Ea (eV) T < Tc 420-640°C	Cr	Ea (eV) T > Tc 640-740°C	Cr
8BIT 1100°C	0.39	0.997	0.89	0.984
6BIT1T	0.44	0.979	1.02	0.992
6BIT3T	0.46	0.988	0.93	0.915
8BIT1T	0.50	0.959	1.18	0.969
8BIT3T	0.42	0.857	0.73	0.994
8BIT1B	0.67	0.996	1.29	0.997
8BIT1S	0.64	0.994	1.16	0.998

En la **figura 6.34** se representan los valores de conductividad para BG1. Un mayor porcentaje de TiO_2 produce una menor conductividad. Mientras que un exceso de bismuto presenta los mayores valores de conductividad. En las muestras con exceso de titanio los bordes de grano son menos conductores para las muestras cuya reacción de formación de la estructura BIT es casi completa, esto es 8BIT. Dado que se ha propuesto en este trabajo la reacción de la fase secundaria rica en bismuto con el TiO_2 para formar BIT, se desprende que una mayor presencia de fase intermedia consume más rápidamente dicho TiO_2 . En la **tabla 6.12** se resumen los valores de la E_a y sus coeficientes de regresión de las muestras modificadas en la zona de borde de grano 1. Los valores de la E_a son similares para las muestras modificadas con exceso de titanio y dependen e las fases iniciales del BIT empleado. En las muestras 8BIT1B y 8BIT1S se obtienen valores de E_a mayores a los de la muestra 8BIT. Se concluye por tanto que la estequiometría del material afecta la resistividad del borde de grano, encontrando que el exceso de fase secundaria rica en bismuto aumenta la conductividad del borde de grano y un exceso de TiO_2 la reduce, al producirse la reacción para formar BIT.

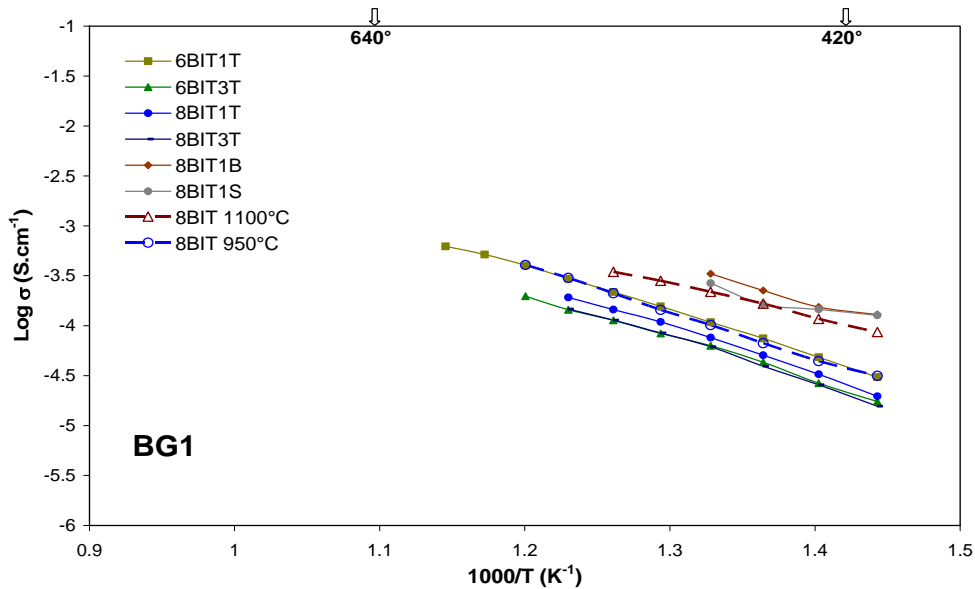


Figura 6. 34. Conductividad en la zona de frecuencia media frente a la temperatura (Zona electroactivas de Borde de Grano 1).

Tabla 6. 12. Valores de la Energía de Activación de las muestras modificadas con titanio, 8BIT1B y 8BIT1S (Zona electroactivas Borde de Grano 1).

Temp (°C)	Ea (eV) T < Tc 420-600°C	Cr
8BIT 950°C	0.96	0.998
8BIT 1100°C	0.67	0.997
6BIT1T	0.88	0.998
6BIT3T	0.85	0.995
8BIT1T	0.92	0.996
8BIT3T	0.91	0.994
8BIT1B	0.72	0.967
8BIT1S	0.52	0.860

En la **figura 6.35** se representan los valores de conductividad para BG2. Los arcos de BG2 están menos definidos y presenta mayor variación en los valores obtenidos. Dado que la fase rica en bismuto se ha asociado con esta región electroactiva, la dependencia encontrada aquí indicaría que esta fase secundaria es diferente para las muestras modificadas. Debido que dicha fase sólo fue detectada para tamaños de placa pequeño, en la **figura 6.35** se incorpora de forma comparativa los valores de BG2 para la muestra 8BIT sinterizada a 950°C 2h. La respuesta BG2 de la muestra 6BIT1T es más resistiva y similar a la del material estequiométrico, mientras que el resto de muestras poseen una menor resistividad. En la **tabla 6.13** se resumen los valores de la Ea y sus coeficientes de regresión de las muestras modificadas en la zona de borde de grano 2. Los valores de la Ea aumentan en comparación con las otras zonas electroactivas y son menores a los obtenidos en la muestra 8BIT 950°C en la misma región electroactiva.

Tabla 6. 13. Valores de la Energía de Activación de las muestras modificadas con titanio, 8BIT1B y 8BIT1S (Zona electroactivas Borde de Grano 2).

Temp (°C)	Ea (eV) T < Tc 420-640°C	Cr
8BIT 950°C	1.19	0.999
6BIT1T	1.02	0.994
6BIT3T	1.15	0.991
8BIT1T	1.08	0.991
8BIT3T	0.98	0.942
8BIT1B	0.98	0.973
8BIT1S	0.93	0.983

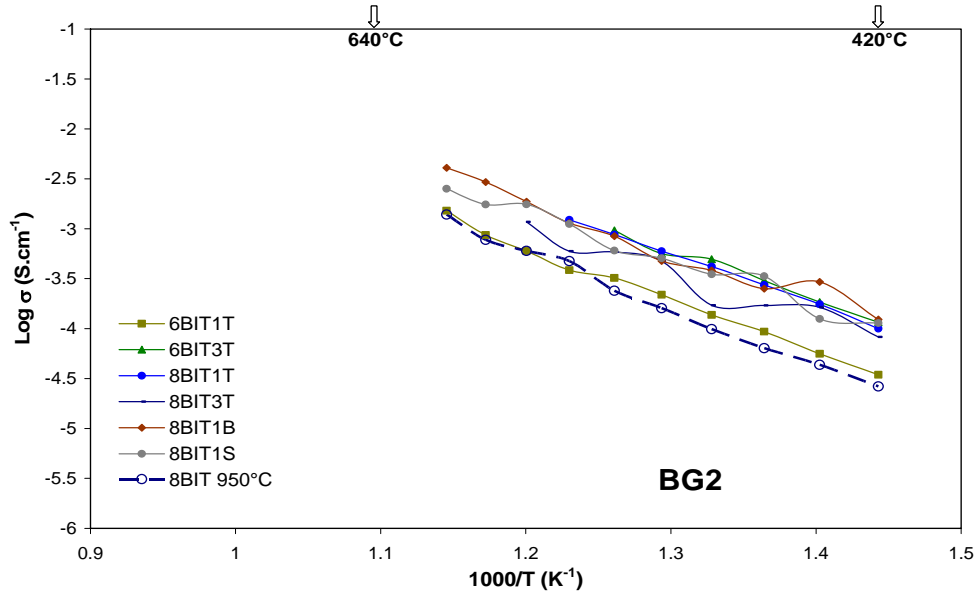


Figura 6. 35. Conductividad en la zona de frecuencia media frente a la temperatura (Zona electroactivas de Borde de Grano 2).

En resumen se aprecia que la estequiometría del BIT produce efectos importantes en los valores de conductividad del material. La presencia de exceso de bismuto lleva asociada una fase líquida que es la que favorece el crecimiento de placa y la presencia de la anomalía dieléctrica, estando asociada a una mayor conductividad del borde de grano. Un exceso de titanio inhibe los efectos de dicha fase líquida ya que se produce un secuestro la misma y en consecuencia se inhibe el crecimiento de placa, disminuyendo ligeramente la anomalía dieléctrica y aumentando la resistividad del borde de grano.

6.9 Propiedades Ferroeléctricas

Los ciclos de histéresis a temperatura ambiente de las muestras modificadas con titanio, **figura 6.36**, presentan el comportamiento antiferroeléctrico descrito previamente, conjuntamente con la respuesta de tipo ferroeléctrica. La existencia de carga bloqueada en regiones de borde de grano o de electrodo evidenciada por la dependencia de la R_{NZ} , se relacionó previamente con la aparición de esta respuesta de tipo antiferroeléctrica, siendo similar a la encontrada en 8BIT sinterizado a baja temperatura, con una clara analogía microestructural. Sin embargo, la modificación con titanio inhibe el

desbloqueo de la respuesta de tipo antiferroeléctrica para campos altos. Es ahí donde se evidencia las diferencias encontradas por los cambios en la estequiometría del material que están relacionados con un aumento de la resistividad del borde de grano y la menor conducción del interior de grano, reduciendo el desplazamiento de carga bajo la acción de un campo eléctrico. Este proceso de bloqueo está asociado con el impedimento de la movilidad de los dominios ferroeléctricos en el material.

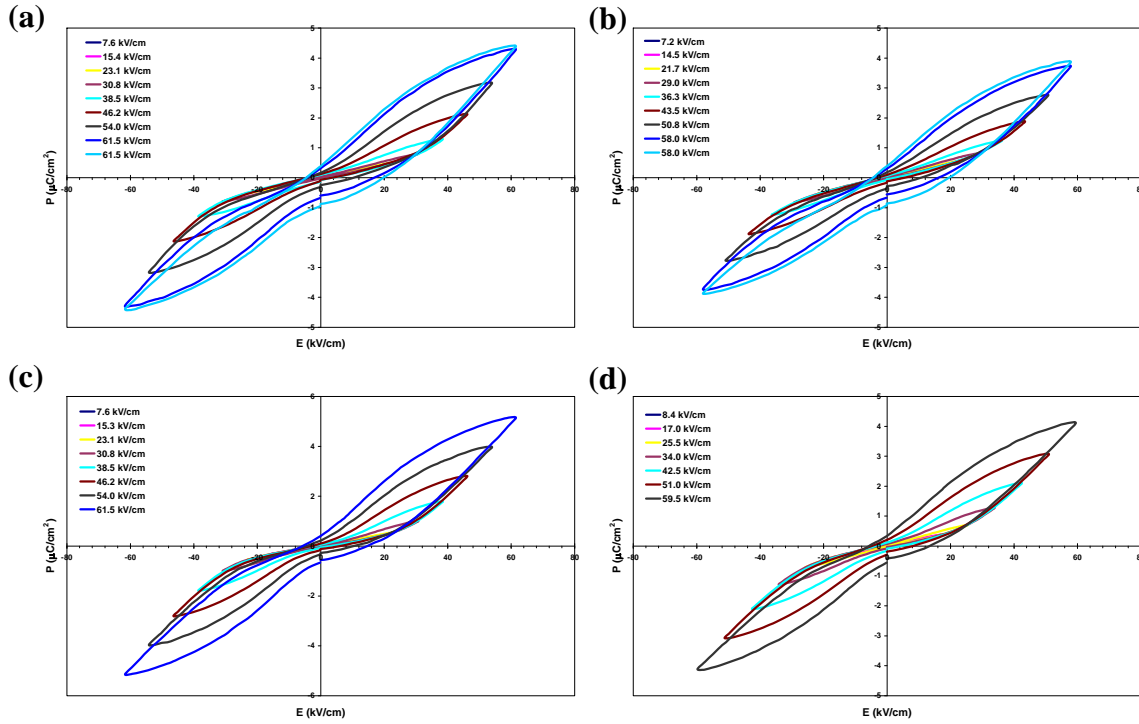


Figura 6. 36. Ciclos de histéresis de las muestras modificadas con titanio. a) 6BIT1T, b) 6BIT3T, c) 8BIT1T y d) 8BIT3T, temperatura de medición 25°C.

Los ciclos de histéresis a temperatura ambiente de las muestras con exceso de bismuto, **figura 6.37**, presentan ese mismo comportamiento antiferroeléctrico a campos eléctricos bajos. Por el contrario, a campos eléctricos altos los ciclos de histéresis se desbloquean dando lugar a ciclos de tipo ferroeléctricos sin llegar a saturarse y con una clara asimetría. Se produce con el desbloqueo un aumento de la polarización remanente que es más notable para la muestra con exceso de bismuto en forma de silenita. El efecto del exceso de bismuto está de acuerdo con los datos previos en la incorporación de óxido de bismuto, 3% en peso, que mejoran las propiedades piezoeléctricas, tanto en cerámicas^{161,162} como en películas delgadas^{158,171}. El hecho de que aumente la polarización para muestras con exceso de bismuto parece estar fundamentado en una

disminución de la resistividad del borde de grano del material cerámico, para placas de mayor tamaño que favorecería la movilidad de los dominios ferroeléctricos.

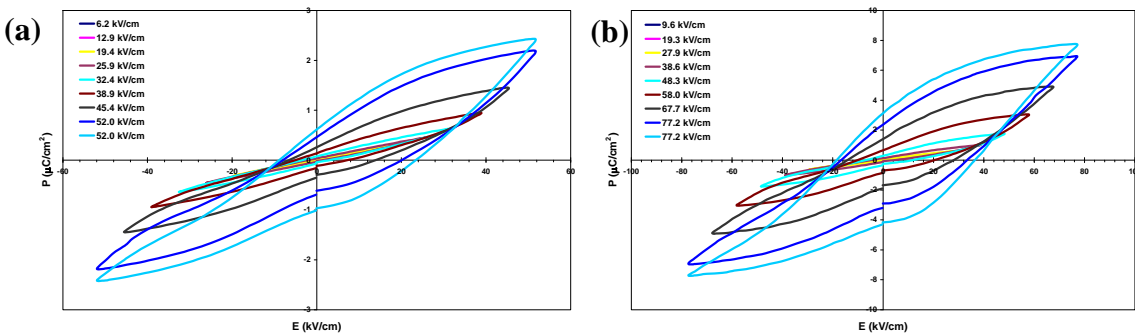


Figura 6. 37. Ciclos de histéresis a 25°C de las muestras a) 8BIT1B y b) 8BIT1S.

La **tabla 6.14** resume de forma comparativa los valores de campo coercitivo, E_c , polarización de saturación, P_s , polarización remanente, P_r y el campo eléctrico, E_{max} , empleado de las muestras modificadas. La relación de los valores de E_c y P_r con el campo eléctrico aplicado presentan valores ligeramente inferiores a los obtenidos para 8BIT, **figura 6.38**. Para campos eléctricos inferiores a 30 kV/cm se produce una relación lineal entre los valores de P_r o E_c y el campo eléctrico aplicado que es casi idéntica para las distintas estequiometrías. Una vez que se produce el desbloqueo estos valores, P_r y E_c , aumentan más rápidamente para muestras con exceso de bismuto.

Tabla 6. 14. Valores de E_c , P_s , P_r y E de los ciclos de histéresis de las muestras modificadas.

Muestra 1100°C 2h	E_{max} (kV/cm)	$2P_r(+)$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$2P_r(-)$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$E_c(+)$ (kV/cm)	$E_c(-)$ (kV/cm)
8BIT	67	0.73	-0.90	4.43	23.9	-13.8
6BIT1T	61	0.39	-0.88	4.40	19.6	-5.0
6BIT3T	58	0.40	-0.87	3.87	20.7	-4.6
8BIT1T	61	0.41	-0.56	5.14	14.6	-7.4
8BIT3T	59	0.34	-0.42	4.11	14.2	-7.3
8BIT1B	52	0.62	-0.97	2.41	24.8	-10.4
8BIT1S	58	0.66	-0.70	3.03	20.7	-11.6
	77	3.14	-4.16	7.7	36.9	-18.6

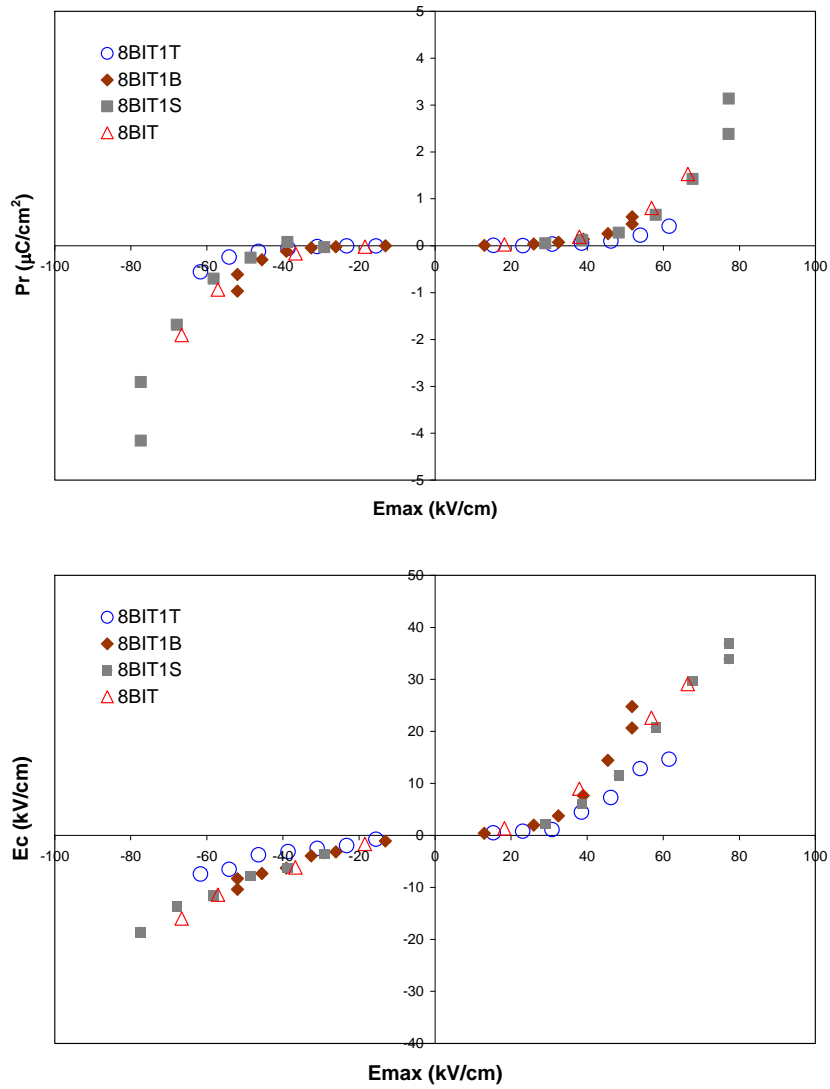


Figura 6. 38. Relación de los valores de E_c y P_r con el campo máximo aplicado en las muestras modificadas.

Las curvas de histéresis muestran la respuesta relacionada con los movimientos de dominio de la estructura de BIT, por lo tanto, la existencia de fases secundarias únicamente es indicativo de hacia donde se desplaza la reacción en función de la estequiometría así como de la influencia de su microestructura. De todo lo anterior se desprende que aumentar la resistividad del BIT mediante la reducción del tamaño de placa, reducción de la relación de aspecto y/o disminución de la conducción atribuida a los mecanismos que se relacionan con la constante dieléctrica, no implica una mejora en las propiedades ferroeléctricas del material y por tanto en la obtención de mejoras en las propiedades piezoeléctricas.

6.10 Estructura de Dominios

Para poder evidenciar la estructura de dominios se empleo el ataque químico⁶⁵ en muestras pulidas. La **figura 6.39** se corresponde con la microestructura de la muestra 8BIT1B sinterizada a 1100°C 2h tras el ataque químico. Se observan diferentes aspectos microestructurales que revelan detalles de interés. La existencia de bordes de granos con presencia de fase rica en bismuto está resaltada por la separación que se produce entre placas. Por otro lado, se diferencian dos tipos de estructuras en las placas. Las placas de mayor tamaño poseen zonas alternas con diferente profundidad de ataque a lo largo de la dirección de crecimiento. Las placas de menor tamaño poseen una estructura tipo agujas. BIT pertenece al sistema monoclinico con grupo espacial $B1a1$ ⁴⁸. Debido a que la distorsión monoclinica es muy pequeña y el ángulo monoclinico igual a 90°, el sistema BIT puede asimilarse como un sistema ortorrómbico con el grupo espacial $B2cb$. El vector de polarización P_s se localiza a lo largo del eje a , siendo la componente del eje c mucho más pequeña, por tanto la estructura de dominios se formará en el plano a - b . En la literatura existen trabajos^{172,173} donde describen la estructura de dominios en monocristales como una estructura de dominios de 90° en forma de “tiras”. En las placas grandes el eje c es perpendicular a la dirección de crecimiento de la placa, plano a - b , por lo tanto, las estructuras de dichas placas se corresponderán con dominios de tipo a y de tipo b separada por una pared de dominio de 90°. Esta pared de dominios de 90° esta en dirección paralela al eje c , **figura 6.40**. La pared de dominio de 90° en el interior de una placa grande no es completamente recta. Este aspecto estaría relacionado con la existencia de paredes de dominio de 180° y dominios tipo x , **figura 6.41**, en los planos a - b paralelos entre sí. Mientras que los dominios de 180° implican una alternancia en la dirección de polarización, los dominios de tipo x presentan la misma dirección de polarización y se corresponde más a un defecto estructural. Una observación con mayor detalle de la estructura muestra que dentro de una región de profundidad de ataque similar se observa la texturación correspondiente a los planos a - b y la presencia de dominios con forma de aguja. En función del ataque se pueden asociar estos dominios tipo aguja con una pared de dominios de 90° con una mayor complejidad. Los dominios de tipo aguja están presentes en las placas pequeñas y aparecen generalmente a placas situadas en dirección perpendicular a placas de tamaño

grande. Una pared de dominio de 90° se forma para reducir la tensión mecánica inducida por la distorsión ferroeléctrica. La formación de una pared de dominios de 90° requiere un intercambio entre los ejes a y b en el plano a - b . La energía de deformación es, de forma general, proporcional a dicha deformación espontánea y si esta energía aumenta la densidad de paredes de dominio lo debe hacer¹⁷². En esta memoria se han demostrado que el crecimiento de placa genera un aumento de la tensión que afecta la transición ferro-paraeléctrica. La formación de una pared de dominio de tipo aguja estaría relacionada así con la mayor tensión generada en las zonas en las que confluyan placas o granos de placas pequeños y placas de mayor tamaño.

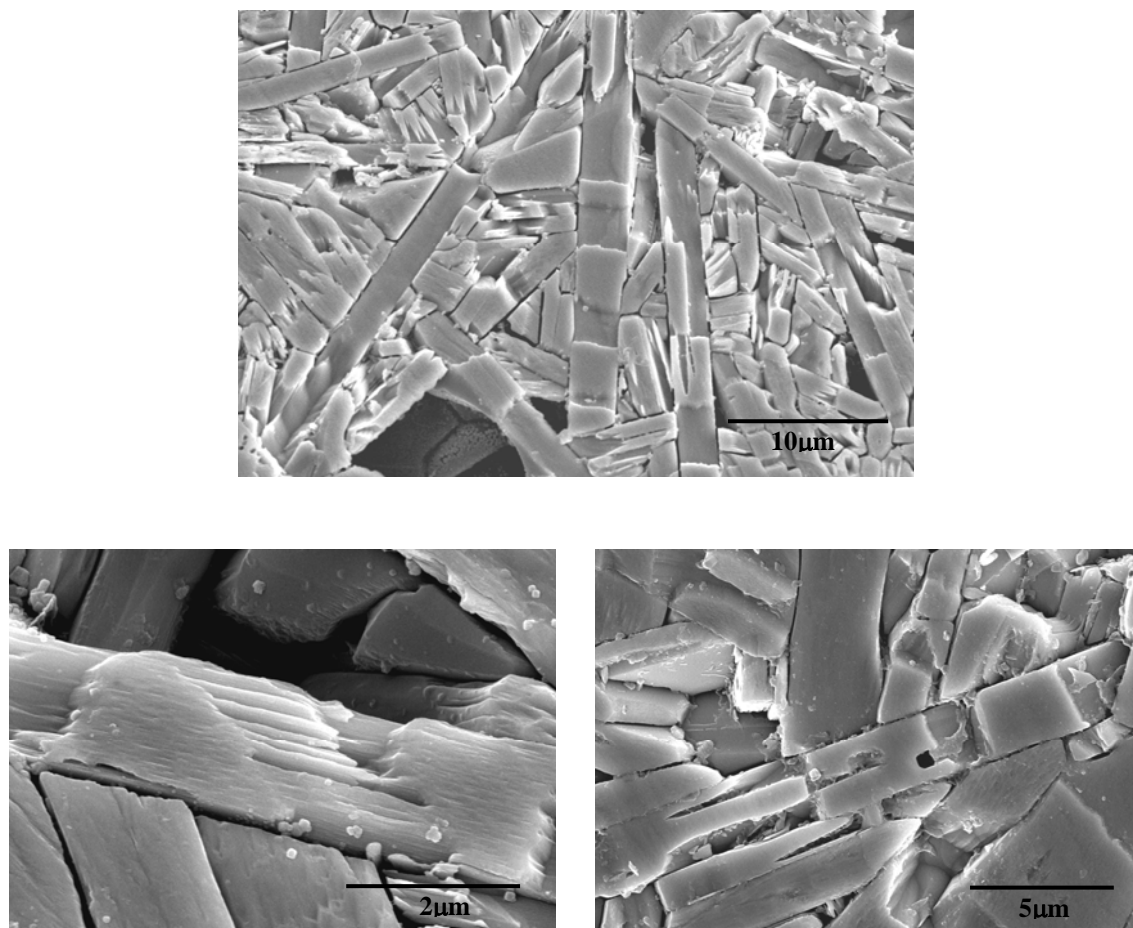
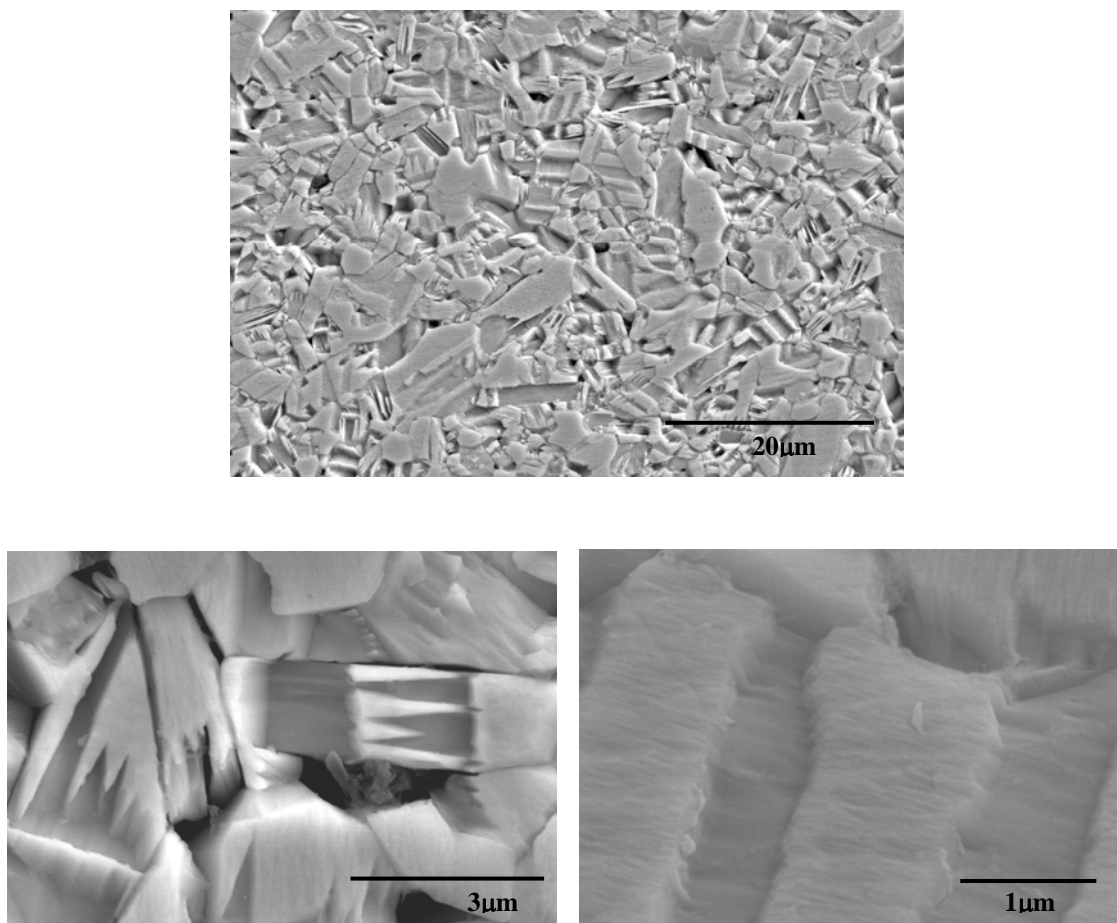


Figura 6. 39. Micrografías MEB de la muestra 8BIT1B sinterizadas a 1100°C 2h. Ataque químico.



*Figura 6. 40. Micrografías MEB de la muestra 8BIT1T sinterizadas a 1100°C 2h.
Ataque químico.*

Si se observa la estructura de dominios de la muestra con exceso de TiO_2 , 8BIT1T, **figura 6.40**, el menor tamaño de grano implica una mayor densidad de bordes de grano en el que predomina la estructura de dominios de 90° tipo aguja. De forma adicional los bordes de grano se muestran menos resaltados, confirmando una menor presencia de fases secundarias ricas en bismuto. La existencia de una mayor densidad de paredes de dominio de 90° estaría así en el origen de la respuesta de tipo antiferroeléctrica observada en las muestras a campos eléctricos bajos y en partículas para tamaños de placa pequeña. Estos dominios requieren una mayor energía para poder conmutar y producen el efecto de bloqueo tanto de la polarización remanente como el campo coercitivo. La mejora en propiedades piezoeléctricas del material BIT requeriría por tanto, una disminución de dichas estructuras bloqueantes.

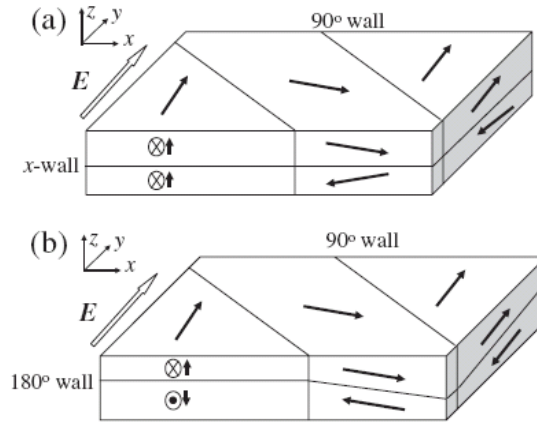


Figura 6. 41. Ilustración esquemática del solapamiento de dos dominios diferentes a lo largo de c-dirección. a) tipo x y b) 180°.

Un aspecto estructural de interés es la formación de estructuras de dominios de 90° con morfología de damero en placas grandes, **figura 6.42**. Esta estructura requiere que se produzca un crecimiento a partir de una colonia de placas que poseen los planos *a-b* paralelos, este hecho respalda el modelo propuesto de crecimiento de placa a partir de colonias.

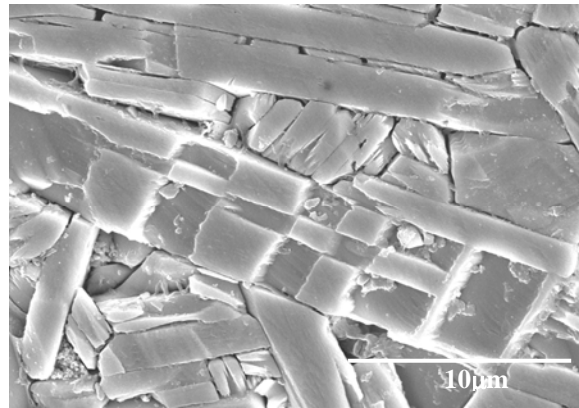


Figura 6. 42. Micrografía MEB de la muestra 8BIT1S sinterizadas a 1100°C 2h. Ataque químico.

6.11 Propiedades Piezoeléctricas

Los valores obtenidos de la respuesta piezoeléctrica para las muestras modificadas se resumen en la **tabla 6.15**. El factor de acoplamiento piezoeléctrico (K_p) disminuye en las muestras modificadas en comparación con la muestra 8BIT, obteniendo valores de

K_p similares a los reportados en titanatos de bismuto dopados con niobio¹⁶⁸. Los procesos de bloqueo de los dominios de tipo aguja que impide la correcta polarización de las muestras más resistivas, de ahí que aumentar la resistividad conjuntamente con una reducción de tamaño de placa debe descartarse en la búsqueda de los materiales BIT con mejora en sus propiedades piezoeléctricas.

Tabla 6. 15. Propiedades piezoeléctricas de las muestras modificadas.

Propiedades	Muestras				
	6BIT1T	8BIT1T	8BIT3T	8BIT1B	8BIT1S
K_p (%)	3.3	3.9	3.7	4.2	3.9
F_n (KHz·mm)	2685	2780	2747	2540	2578
S_{11}^E (m^2/N)· 10^{-9}	4.41	4.21	4.31	4.98	5.01
g_{31} (m^2/C)· 10^{-2}	5.25	6.33	6.03	8.25	7.87
d_{33} (pC/N)	5	6	5	14	16

Capítulo 7

CONCLUSIONES.

7. CONCLUSIONES

De los resultados encontrados en este trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El mecanismo de reacción en estado sólido del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a partir de TiO_2 y Bi_2O_3 se produce a través de la formación de silenita como fase transitoria. La difusión de cationes de Bi^{3+} en las partículas de TiO_2 produce inicialmente la formación de silenita como primera fase cristalina de reacción y la amorfización de las partículas de TiO_2 . Una mayor incorporación de Bi^{3+} en la estructura del rutilo produce la formación del BIT. La fase silenita transitoria y el TiO_2 amorfizado forman BIT a la temperatura de $\sim 740^\circ\text{C}$ mediante una reacción que lleva asociado un aumento dimensional. Una vez formado el BIT como única fase cristalina se ha establecido que esta reacción no es estequiométrica ya que se ha determinado, empleando Espectroscopía Raman y Microscopía Electrónica, la presencia de una fase secundaria rica en bismuto de naturaleza amorfa.
- La fase secundaria juega un papel predominante en los procesos de densificación del material. La presencia de dicha fase para temperaturas bajas de sinterización inhibe el transporte de masa y limita el crecimiento de placa. A temperaturas de sinterización más elevada, dicha fase secundaria promueve la densificación asistida por una fase líquida produciendo el crecimiento de placa y el aumento de la relación de aspecto de las mismas. Un exceso de Bi_2O_3 en la composición favorece la existencia de un máximo de densificación a una temperatura en la que no se ha producido el crecimiento de placa. El crecimiento de placa ocasiona una pérdida de densidad en el material. Un exceso de TiO_2 secuestra la fase secundaria de bismuto e inhibe el crecimiento de placa retrasando la densificación a temperaturas más elevadas. Se ha determinado que la fase líquida permanece como fase amorfa rica en bismuto en los bordes de grano de la muestra una vez que la densificación ha tenido lugar.

- Se han definido dos mecanismos de sinterización diferenciales entre los procesos que producen el crecimiento de placa a partir de colonias y el crecimiento exagerado de placa. Ambos procesos están asistidos por la fase líquida promovida por la fase rica en bismuto que favorece el transporte de masa aún en bordes de grano de baja curvatura. En el primero de ellos las placas que presenten una misma orientación cristalográfica, planos cristalinos *a-b* paralelos entre placas, eliminan por difusión la frontera de grano. Por el contrario, el crecimiento exagerado de placa involucra un número elevado de placas con diferente orientación cristalográfica y esta caracterizado por atrapar tanto fase secundaria como porosidad en el interior de las placas. Los extremos de las placas presentan una mayor curvatura por la que representa la fuerza conductora de la sinterización en el crecimiento exagerado de placa. Un aumento de la fase secundaria rica en bismuto generaliza el crecimiento de placa reduciendo la relación de aspecto de las placas.
- Los materiales sinterizados presenta la anomalía dieléctrica característica en su respuesta frente a la temperatura en el rango $\sim 200\text{-}650^\circ\text{C}$. La anomalía dieléctrica está relacionada con la presencia de la fase secundaria y la respuesta bloqueante de la carga en el material que poseen los bordes de grano o la interfase con el electrodo. Una disminución de la fase secundaria por un exceso de TiO_2 , favorece la reducción de las anomalías dieléctricas. La anomalía dieléctrica producida entre $\sim 200\text{-}400^\circ\text{C}$ está relacionada con el proceso de relajación de los oxígenos localizados entre dos posiciones de la capa de bismuto y se ha corroborado por Espectroscopía Raman con el acortamiento de los enlaces correspondiente a las vibraciones de los oxígenos apicales. La anomalía dieléctrica de mayor temperatura, $400\text{-}650^\circ\text{C}$, que se asocia con vacantes de oxígeno que forman parte del salto iónico, se han identificado por Espectroscopía Raman relacionadas con el desplazamiento de los modos B_g de los átomos de oxígeno en la estructura pseudoperovskita y las capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. Ambos procesos están en concordancia con que una disminución de la distorsión de la celda cristalina aumenta las anomalías dieléctricas. Mientras que una mayor presencia de cationes tanto en porción A y B de la estructura reduce dichas anomalías.

- Se ha observado una mayor contribución de la conductividad electrónica para las muestras con mayor presencia de fase secundaria. La conductividad del material a través del interior de grano está limitada por las regiones de bloqueo de carga, borde de grano o interfase con el electrodo. Dicha carga bloqueada se ha caracterizado por la determinación de la resistencia R_{NZ} que presenta un coeficiente positivo de resistencia con la temperatura. Se han determinado los factores microestructurales que afectan a la dependencia exponencial de la conductividad con la relación de aspecto. El factor predominante es el borde de grano, debido al efecto bloqueante que produce y que está caracterizado por un aumento de la dispersión dieléctrica a baja frecuencia. Las modificaciones composicionales afectan en gran medida la conductividad del interior de grano. Un exceso de bismuto aumenta la conductividad del interior de grano mientras que el exceso de titanio la disminuye. Así mismo los cambios en estequiometría modifican la naturaleza de la fase secundaria y los cambios microestructurales se suman a las variaciones en la respuesta en conducción determinadas.
- Se ha identificado la estructura de dominios en materiales cerámicos. Esta estructura está caracterizada por paredes de dominio tipo x y de 180° entre planos a - b en una misma placa y paredes de dominios de 90° paralelas al eje c . Las paredes de dominios de 90° se forman entre los dominios tipo a y tipo b . La existencia de regiones en los bordes de placa con una mayor tensión como consecuencia de la distorsión de la estructura para $T < T_c$, requiere un aumento en la densidad de paredes de dominio de 90° que origina la formación de pared de dominio de 90° de tipo aguja. Estas últimas paredes producen la aparición de una respuesta de tipo antiferroeléctrico que se suma a la respuesta propia ferroeléctrica del material. Las paredes de dominio de 90° tipo aguja bloquean la polarización del material y se requieren campos elevados para conmutar los dominios. Estos aspectos limitan fuertemente los procesos de polarización del material. De esta forma, se ha determinado que la disminución del tamaño de placa, al aumentar la tensión dentro de las mismas puede llegar a bloquear completamente los procesos de polarización del BIT como material cerámico. Se puede definir así que la estrategia para mejorar las propiedades piezoeléctricas requiere aumentar el tamaño de placa manteniendo relaciones de aspecto bajas.

Capítulo 8

BIBLIOGRAFÍA.

8. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ G. H. Haertling, “Ferroelectric ceramics: History and technology”, J. Am. Cer. Soc., 82 (4) 797-818 (1999)
- ² B. A. Strukov and A. P. Levanyuk, “Principios de Ferroelectricidad”, Ed. Univ. Autónoma de Madrid (1998).
- ³ Y. Xu, “Ferroelectrics materials and their applications”, North-Holland The Netherlands (1991).
- ⁴ A. J. Moulson and J. M. Herbert, “Electroceramics”. Ed. Chapman & Hall, London (1990).
- ⁵ B. Aurivillius, “Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices I”, Traducido de: Arkiv. Kemi., 1 [54] 463-480 (1949).
- ⁶ B. Aurivillius, “Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices II”, Traducido de: Arkiv. Kemi., 1 [58] 499-512 (1949).
- ⁷ B. Aurivillius, “Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices III”, Traducido de: Arkiv Kemi., 2 [37] 519-527 (1950).
- ⁸ M. T. Jardiel Rivas, Tesis Doctoral “Diseño de Materiale Cerámicos de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopados con WO_3 ”, Departamento de Inorgánica, UAM, 2006.
- ⁹ R. W. Wolfe, R. E. Newnham, D. K. Smith and M. I. Kay, “Crystal structure of $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ”, Ferroelectrics, 3, 1-7 (1971).
- ¹⁰ E. C. Subbarao, “A family of ferroelectric bismuth compounds”, J. Phys. Chem. Solids, 23, 665-676 (1962).
- ¹¹ E. C. Subbarao, “Systematics of Bismuth Layer Compounds”, Ferroelectrics, 12, 33-41 (1996).
- ¹² O. Alvarez-Fregoso, “Structural and dielectrics characterization of $\text{Sm}_2\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric ceramics”, J. Appl. Phys., 81 [3] 1387-1391 (1997).
- ¹³ M. Villegas, J. F. Fernández, P. Durán y C. Moure, “Nuevas perspectivas en piezoeléctricos de alta temperatura basados en compuestos laminares de bismuto”, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrios, 36 [2-3], 179-184 (1997).
- ¹⁴ K. Singh and D. K. Bopardikar, “Relation between transition temperature, atomic displacement and spontaneous strain with special reference to structural symmetry”, Ferroelectrics, 61, 281-291 (1984).

- ¹⁵ J. F. Dorrian, R. E. Smith and M. I. Kay, “Crystal structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ”, *Ferroelectrics*, 3, 17-27 (1971).
- ¹⁶ S. E. Cummins and L. E. Cross, “Electrical and optical properties of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystals”, *J. Appl. Phys.*, 39 [5] 2268-2274
- ¹⁷ S. Swartz, W. Schulze and J. Biggers, “Fabrication and Electrical properties of grain oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ”, *Bull. Bismuth Inst., Sec. Quarter*, 40, 1-4 (1983).
- ¹⁸ Y. Masuda, H. Masumoto, A. Baba, T. Goto and T. Hirai, “Crystal growth, dielectric and polarization reversal properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystal”, *Jap. J. of Appl. Phys., Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 31(9 B), 3108-3112 (1992).
- ¹⁹ Y. Noguchi, I. Miwa, Y. Goshima and M. Miyayama, “Defect control for large remanent polarization in bismuth titanate ferroelectrics-doping effect of higher-valent cations. *Jap. J. Appl. Phys.*, 39 [12B] L1259-L1262 (2000).
- ²⁰ V. M. Goldschmidt, “Geochemical distribution law of the elements: VII, Summary of Chem. of Crys., *Skirft Norske Vidensk Akad*, 2, 117 (1926).
- ²¹ I. G. Ismailzade, V. I. Nesterenko, F. A. Mirishli y P. G. Rustamov, “X-ray and electrical Studies of the system $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{BiFeO}_3$ ”, *Soviet Phys. Crys.*, 12 [3], 400-404 (1967).
- ²² L. Kumari, J. Lin and Y. Ma, “One-dimensional Bi_2O_3 nanohooks: synthesis, characterization and optical properties”, *J. Phys. Condens. Matter* 19, 406204 (2007).
- ²³ H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao and L. Qi, “Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles”, *Chem. Mater.*, 7, 663-671 (1995).
- ²⁴ B. Mihailova, M. Gospodinov, L. Konstantinov, “Raman spectroscopy study of sillenites. I. Comparison between $\text{Bi}_{12}(\text{Si},\text{Mn})\text{O}_{20}$ single crystals”, *J. Phys. And Chem. Of Solids* 60, 1821-1827 (1999).
- ²⁵ B. Mihailova, G. Bogachev, V. Marinova and L. Konstantinov, “Raman spectroscopy study of sillenites. II. Effect of doping on raman spectra of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ”, *J. Phys. And Chem. Of Solids*, 60, 1829-1834 (1999).
- ²⁶ J. Zhou, Z. Zou, A. K. Ray and X. S. Zhao, “Preparation and Charaterization of polycrystalline bismuth titanate $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ and its photocatalytic properties under visible light irradiation”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 745-749 (2007).
- ²⁷ F. D. Hardcastle and I. E. Wachs, “The Molecular Structure of Bismuth oxide by Raman Spectroscopy”, *J. of Sol. State Chem.* 97, 319-331 (1992).

- ²⁸ V. N. Denisov, A. N. Ivlev, A. S. Lipin, B. N. Mavrin and V. G. Orlov, “Raman spectra and lattice dynamics of single-crystal α -Bi₂O₃”, *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 4967-4978 (1997).
- ²⁹ L. V. Ermakova, V. N. Strekalovskii, E. G. Vovkotrub and V. G. Bamburov, “Structural transformations in a Bi₂O₃ crystal and in Bi₂O₃-based solid solutions in the temperature interval 25-750°C”, *J. Appl. Spectroscopy*, 69 [1] 152-154 (2002).
- ³⁰ M. Osada, M. Tada, M. Kakihana, Y. Noguchi and M. Miyayama, “Observation of ferroelectric domains in bismuth-layer-structured ferroelectrics using Raman spectroscopy”, *Mat. Science and Eng. B*, 120, 95-99 (2005).
- ³¹ S. Kojima, R. Imaizumi, s. Hamazaki and M. Takashige, “Raman scattering study of bismuth layer-structure ferroelectrics”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 5559-5564 (1994).
- ³² P. R. Graves, G. Hua, s. Myhra and J. G. Thompson, “The raman modes of the aurivillius phases: temperature and polarization dependence”, *J. Sol. St. Chem.* 114, 112-122 (1995).
- ³³ C. Y. Yau, R. Palan, K. Tran and R. C. Buchanan, “Raman study of effects of excess Bi content in metalorganic derived Bi₄Ti₃O₁₂ films”, *Ceram. Trans.*, 162, 33-42 (2004).
- ³⁴ E. I. Speranskaya, I. S. Rez, L. V. Kozlova, V. M. Skorikov and V. I. Slavov, “The system bismuth oxide-titanium oxide”, *J. Inorg. Mat.*, 213 (1965).
- ³⁵ H. S. Brooks and D. Damjanovic, “Microstructural control of bismuth titanate based Ceramics”, *third Euro-Ceramcis*, 2, 199-204 (1993).
- ³⁶ A. Hardy, G. Vanhoyland, M. V. Bael, J. Mulles and L. V. Poucke, “A statistical approach to the identification of determinant factors in the preparation of phase pure (Bi,La)₄Ti₃O₁₂ form an aqueous citrate gel”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 [9] 2575-2581 (2004).
- ³⁷ J. S. Patwardhan and M. N. Rahaman, “Compositional effects on densification and microstructural evolution of bismuth titanate”, *J. Mat. Sci.*, 39, 133-139 (2004).
- ³⁸ S. Lopatin, T. G. Lupeiko, T. L. Vasil'tsova, N. I. Basenko, I. M. Berlizev, “Properties of Bismuth Titanate Ceramics Modified with Group V and VI Elements”, 24 [9] 1551-1554 (1989).

- ³⁹ C. Javalekic, L. Atonasoska, V. Petrovic, M. M. Ristic, “The influence of thermal treatment on polarization behaviour of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics”, *Since of Sintering*, New York: Plenum Press, 545-554 (1989).
- ⁴⁰ M. N. Rahaman, “Ceramic processing and sintering”, Editado por Marcel Dekker, New York (2003).
- ⁴¹ M. Villegas, A. C. Caballero, C. Moure, P. Durán, “Factors affecting the electrical conductivity of donor-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ piezoelectric ceramics”. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(9), pp. 2411-2416. 1999
- ⁴² H. S. Shulman, M. Testorf, D. Damjanovic and N. Setter, “Microstructure, electrical conductivity, and piezoelectric properties of bismuth titanate”, *Journal of the American Ceramic Society*, 79(12), pp. 3124-3128. 1996
- ⁴³ M. Takahashi, Y. Noguchi and M. Miyayama, “Effects of V-Doping on mixed conduction properties of Bismuth Titanate Single Crystals”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, 6222-6225 (2003).
- ⁴⁴ M. Takahashi, Y. Noguchi and M. Miyayama, “Estimation of ionic and hole Conductivity in Bismuth Titanate polycrystals at high temperatures”, *Solid State Ionics*, 172, 325-329 (2004).
- ⁴⁵ R.E. Newnham, R.W. Wolfe, J.F. Dorrian, “*Structural Basis of Ferroelectricity in Bismuth Titanate Family*“, *Mater. Res. Bull.*, 6 [10] 1029-1039 (1971).
- ⁴⁶ A. D. Rae, J. G. Thompson and R. L. Withers, “Structure refinement of commensurately modulated bismuth tungstate, Bi_2WO_6 ” *Acta Cryst. B*, 47, 870-875 (1991).
- ⁴⁷ J. G. Thompson, A. D. Rae, R. L. Withers and D. C. Craig, “Revised structure of $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ”, *Acta Cryst., B*, 47, 174-176 (1991).
- ⁴⁸ A. D. Rae, J. G. Thompson, R. L. Withers, “Structure Refinement of Commensurately Modulated Bismuth Titanate, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ”, *Acta Cryst. B*, 46, 474-487 (1990).
- ⁴⁹ L. Korzunova, “Piezoelectric ceramics for high temperature transducers”, *Ferroelectrics*, 134, 175-180 (1992).
- ⁵⁰ B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee and W. Jo, “Lanthanum substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories”, *Nature*, 401, 682-684 (1999).
- ⁵¹ I. R. Sinclair, “Sensors and Transducers”, Ed. Newnes (1992).

- ⁵² K. Sugibuchi, Y. Kurogi and N. Endo, “Ferroelectric field-effect memory device using $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ film”, *J. of Appl. Phys.*, 46 [7] 2877-2881 (1975).
- ⁵³ H. N. Lee, D. Hesse, N. Zakhrov and U. Gosele, “Ferroelectric $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films of uniform a-axis orientation on silicon substrates”. *Sci. Mat.*, 296 (5575) 2006-2009 (2002).
- ⁵⁴ Z. Chen, Y. Yu, J. Hu, A. Shui and X. He, “Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powders”, *J. Ceram. Soc.* 117 [3] 264-267 (2009).
- ⁵⁵ T. Takeuchi, T. Tani and Y. Saito, “Unidirectionally textured $\text{CaBi}_4\text{Ti}_{14}\text{O}_{15}$ ceramics by the reactive templated grain growth with an extrusion” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, 5577-5580 (2000).
- ⁵⁶ R. Jain, V. Gupta, K. Sreenivas, “Sintering characteristics and properties of sol gel derived $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.4}\text{Ta}_{2.0}\text{O}_9$ ceramics”, *Mater. Sci. Eng. B*, 78, 63-69 (2000).
- ⁵⁷ M. Villegas, C. Moure, J. F. Fernández and P. Durán, “Low temperatura sintering of submicronic randomly oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ materials”, *Ceram. Int.*, 22, 15-22 (1996)
- ⁵⁸ T. Takenaka and K. Sakata, “Grain Orientation and Electrical Properties of Hot-Forged $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics”, *Jap. J. Appl. Phys.*, 19 [1], 31-39 (1980).
- ⁵⁹ M. Algueró, P. Ferrer, E. Vila, J. E. Iglesias, A. Castro, “ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics from powders prepared by alternative routes: wet no-coprecipitation chemistry and mechanochemical activation”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [11] 3340-3347 (2006).
- ⁶⁰ P. Durán, C. Moure, M. Villegas, J. Tartaj, A. C. Caballero and J. F. Fernández, “Low-temperature synthesis of bismuth titanate niobate ($\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$) nanoparticles from metal-organic polymeric precursor”, *J. Am. Soc.*, 83 [5] 1029-1032 (2000).
- ⁶¹ O. Auciello, R. Ramesh, “Electroceramic Thin Films”, *MRS Bull.*, 21 [6-7] 21-29 (1996).
- ⁶² D. Damjanovic, F. Chu, D. V. Taylor, M. Demartin-Maeder, L. Sagalowicz, P. Durán-Martín and N. Setter, “Engineering of piezoelectric properties in ferroelectric ceramics and thin films”, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 38 [6] 538-541 (1999).
- ⁶³ N. Setter, R. Waser, “Electroceramic Materials”, *Acta Mater.*, 48, 151-178 (2000).

- ⁶⁴ E. Solera, J.F. Fernández, M.A. Bengochea, C. Fernández, “High-shear dispersion of screen-printing inks”, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 83(12), 9201 (2004)
- ⁶⁵ T. Jardiel, A. C. Caballero, J. F. Fernández, M. Villegas, “Domain Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics Revealed by Chemical Etching”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 2823-2825 (2006).
- ⁶⁶ W. W. Wendlandt, “Thermal Methods of Analysis”, 2da edición, John Wiley & Sons, Nueva York (1974).
- ⁶⁷ R. W. Cahn, E. Lifshin (editores), “Concise Encyclopedia of Materials Characterization”, Edited by Pergamon Press, Oxford, 1993
- ⁶⁸ H. P. Klug, L. E. Alexander, “X-Ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials”, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York, 1974.
- ⁶⁹ A. Moure Arroyo, Tesis Doctoral “Microestructura y textura: su control y efecto sobre las propiedades ferro-piezoeléctricas de cerámicas con estructura de perovskita laminar y composición $(\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9)_{1-x}(\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9)_x$ ”, Ciencias Físicas, UAM (2003).
- ⁷⁰ A. R. West, D. C. Sinclair, N. Hirose. “Characterization of Electrical Materials, Especialy Ferroelectrics, by Impedance Spectroscopy”, *J. Electroceram.*, 1 [1] 65-71 (1997).
- ⁷¹ I. M. Hodge, M. D. Ingram, A. R. West. “Impedance and Modulus Spectroscopy of Polycrystalline Solid Electrolytes”, *J. Electroanal. Chem.*, 74 125-143 (1976).
- ⁷² R.D. Armstrong, T. Dickinson, P.M. Willis. “The a.c. Impedance of Powdered and Sintered Solid Ionic Conductors”, *J. Electroanal. Chem.*, 53 389-405 (1974).
- ⁷³ Piezoelectric IEEE Standards on Piezoelectricity, ANSI/IEEE Std. 176. The Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, USA (1987).
- ⁷⁴ T. L. Jordan and Z. Ounaies, “Piezoelectric Ceramics Characterization”, NASA/CR-2001-211225 Icase Report no. 2001-28, NASA lang. Res. Cent. (2001).
- ⁷⁵ Q. C. Xu, A. R. Ramachandran, E. Newham, “Resonance measuring technique for complex coefficients of piezoelectric composites”, *J. Wave-Mat. Inter.*, 2 [2] 105-122 (1987).
- ⁷⁶ D. García-López, I. Gobernado-Mitre, J. F. Fernández, J. C. Merino, J. M. Pastor, “Influence of clay modification process in PA6-layered silicate nanocomposite properties”, *Polymer*, 46, 2758-2765 (2005).

- ⁷⁷ M. Peiteado, M.A. de la Rubia, M.J. Velasco, F.J. Valle, A.C. Caballero, “Bi₂O₃ Vaporization from ZnO-based Varistors”, J. Eur. Ceram. Soc., 25 [9] 1675-1680 (2005).
- ⁷⁸ T. M. Bruton, “Study of the liquidus in the system Bi₂O₃-TiO₂”, J. Sol. St. Chemistry, 9, 173-175 (1974).
- ⁷⁹ T. Jardiel, A.C. Caballero, J.F. Fernández, M. Villegas, “Domain Structure of Bi₄Ti₃O₁₂ Ceramics Revealed by Chemical Etching”, J. Eur. Ceram. Soc., 26, 2823 (2006).
- ⁸⁰ L. Lascano. Tesis Doctoral: “Propiedades Ferroeléctricas de Materiales Cerámicos con Estructura Aurivillius de Composición Pb_xBi₄Ti_{3+x}O_{12+3x}, x = 0, 1, 2 y 3”. Departamento de Física de Materiales, UAM, 2000.
- ⁸¹ E. Vela, M. Peiteado, F. García, A. C. Caballero and J. F. Fernandez, “Sintering behaviour of steatite materials with barium carbonate flux”, Ceram. Int. 33, 1325-1329 (2007).
- ⁸² F. Rubio-Marcos, P. Ochoa and J. F. Fernández, “Sintering and properties of lead-free (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ ceramics”, J. Eur. Ceram. Soc. 27, 4125-4129 (2007)
- ⁸³ S. Venkataramani, “Calcining and its Effects on Sintering and Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics”. Tesis P.H. D. The Pennsylvania State University, University Park, PA (1981)
- ⁸⁴ T. R. Shrout, P. Papel, S. Kim and G. Lee, “Conventionally prepared submicrometer lead-based perovskite powders by reactive calcinations”, J. Am. Ceram. Soc., 73 [7] 1862-1867 (1990).
- ⁸⁵ B. D. Stojanovic, C. O. Paiva-Santos, M. Cilense, D. Javalekic, Z. Z. Lazarevic, “Structure study of Bi₄Ti₃O₂₀ produced via mechannochemically assisted synthesis”, Mat. Res. Bull. 43 1743-1753 (2008).
- ⁸⁶ R.E. Newnham, R.W. Wolfe y J.F. Dorrian, “Structural basis of ferroelectricity in the bismuth titanate family”, Mat. Res. Bull., 6, 1029-1040 (1971).
- ⁸⁷ Ficha Patrón JCPDS número 35-0795.
- ⁸⁸ Ficha Patrón JCPDS número 77-557
- ⁸⁹ A. M. Umabala, M. Suresh, A. V. Prasadaraao, “Bismuth titanate from coprecipitated stoichiometric hydroxide precursors”, Mat. Lett., 44, 175-180 (2000).

- ⁹⁰ M. Takashige, S. Hamazaki, Y. Takahashi, F. Shimizu, T. Yamaguchi, M. Jang and S. Kojima, "Observation of crystallization process from amorphous $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ prepared by rapid quenching method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, 5716-5718 (2000).
- ⁹¹ Y. Du, J. Frang, M. Zhang, J. Hong, Z. Yin, Q. Zhang, "Phase character and structural anomaly of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanoparticles prepared by chemical coprecipitation", *Mat. Letters* 57, 802-806 (2002).
- ⁹² M. L. Barsukova, V. A. Kuznetsov, A. N. Lobachev, Y. V. Shaldin, "Hydrothermal crystallization and some properties of bismuth titanates", *J. Cryst. Growth* 13/14, 530-53 (1972).
- ⁹³ Kahlenberg, "On the existence of a pyrochlore-type phase in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ", *Cryst. Res. Technol.* 30, 237-241 (1995)
- ⁹⁴ S. Lanfredi, J. F. Carvalho, A. C. Hernandez, "Electric and dielectric properties of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ single crystals", *J. Appl. Phys.* 88 [1] 283-287 (2000).
- ⁹⁵ M. F. Carrasco, S. K. Mendiratta and L. Marques, "Formation of an intermediate phase in the ball milling synthesis of the sillenite phase of BSO and BTO", *Appl. Phys. A*, 80, 361-367 (2005).
- ⁹⁶ T. Jardiel Rivas, "Diseño de Materiales Cerámicos de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Dopados con WO_3 ", Departamento de Química Inorgánica, UAM 2006.
- ⁹⁷ W. Liu, H. Xia, H. Han and X. Wang, "Synthesis and structure of bismuth titanate nanopowders prepared by metalorganic decomposition method", *J. Mat. Science*, 40, 1827-1829 (2005).
- ⁹⁸ A. Beauger, J.C. Mutin and J.C. Niepce, "Synthesis Reaction of Metatinate BaTiO_3 . Part 1: Effect of the gaseous Atmosphere upon the Thermal Evolution of the System $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$ ", *J. Mater. Sci.* 18, 3041-3046 (1983).
- ⁹⁹ L. A. Celi Apolo. Tesis Doctoral: "Microestructura y propiedades de materiales cerámicos de PZT preparados a partir de polvo modificado superficialmente con fosforo", Departamento de Ciencias Físicas, UAM, 2000
- ¹⁰⁰ W. lee Rainforth "Ceramic Microestructures". Chapman & Hall, Londres, 1ra edición (1994).
- ¹⁰¹ Swartz, "Fabrication of perovskite lead magnesium niobate", *Mat. Res. Bull.*, 17 1245-1250 (1982).

- ¹⁰² T. Jardiel, M.A. de la Rubia and M. Peiteado, “Control of Functional Microestructure in WO₃-Doped Bi₄Ti₃O₁₂ Ceramics”, J. Am. Ceram. Soc, 91 [4] 1083-1087 (2008).
- ¹⁰³ V. N. Batog, V. I. Pakhomov, G. M. Safronov and P. M. Fedorov, “Nature of phases with the γ -Bi₂O₃ structure”, Inst. Gral. And Inorg. Chem., 9 [9] 1576-1580 (1973).
- ¹⁰⁴ H. Shulman, M. Testorf and D. Damjanovic, N. Setter, “Microstructure, Electrical conductivity and Piezoelectric Properties of Bismuth Titanate”, J. Am. Ceram. Soc., 79 [12] 3124-3128 (1996).
- ¹⁰⁵ A. J. Salazar-Pérez, M. A. Camacho-López, R. A. Morales-Luckie, V. Sánchez-Mendieta, F. Ureña-Núñez and J. Arenas-Alatorre, “Structural evolution of Bi₂O₃ prepared by thermal oxidation of bismuth nano-particles”, Superficies y Vacío, 18 [3] 4-8 (2005).
- ¹⁰⁶ S. N. Narang, N. D. Patel and V. B. Kartha, “Infrared and Raman spectral studies and normal modes of α -Bi₂O₃”, J. Molecular Structure, 327, 221-235 (1994).
- ¹⁰⁷ R. J. Betsch and W. B. White, “Vibrational spectra of bismuth oxide and the sillenite-structure bismuth oxide derivates”, Spectrochimica Acta, 34A, 505-514 (1978).
- ¹⁰⁸ A. Rubbens, M. Drache, R. Roussel and J. P. Wignacourt, “Raman scattering characterization of bismuth based mixed oxides with Bi₂O₃ related structures”, Mat. Res. Bull. 2, 1683-1690 (2007).
- ¹⁰⁹ S. Bale, M. Purnima, Ch. Srinivasu and S. Rahman, “Vibrational spectra and structure of bismuth based quaternary glasses”, J. Alloys and Comp. 457, 545-548 (2008).
- ¹¹⁰ S. P. S. Porto, P. A. Fleury and T. C. Damen, “Raman spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂ and MnF₂”, Phys. Rev., 154 [2], 522-526 (1967).
- ¹¹¹ W. Ma, Z. Lu and M. Zhang, “Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy”, Appl. Phys. A, 66, 621-627 (1998).
- ¹¹² J. Wijnhoven, “Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania”, Science 281, 802 (1998).
- ¹¹³ C. A. Melendres, A. Narayanasamy, V. A. Maroni and R. W. Siegel, “Raman spectroscopy of nanophase TiO₂”, J. Mater. Res., 4 [5] 1246-1250 (1989).

- ¹¹⁴ R. J. Betsch, H. L. Park and W. B. White, “Raman spectra of stoichiometric and defect rutile”, *Mat. Res. Bull.*, 26, 613-622 (1991).
- ¹¹⁵ J. Zhang, M. Li, Z. Feng, J. Chen and C. Li, “UV Raman spectroscopic study on TiO₂. I. Phase transformation at the surface and in the bulk”, *J. Phys. Chem. B*, 110, 927-935 (2006).
- ¹¹⁶ C. Wang, C. Liu, Y. Liu and Z. Zhang, “Surface-enhanced Raman scattering effect for Ag/TiO₂ composite particles”, *Appl. Surf. Science* 147, 52-57 (1999).
- ¹¹⁷ A. V. Egorysheva, V. I. Burkov, V. S. Gorelik, Y. F. Kargin and A. V. Chervyakov, “Raman scattering in sillenite-type crystals”, *Crystallography reports*, 46 [3] 461-467 (2001).
- ¹¹⁸ X. Du, Y. Xu, H. Ma, J. Wang and X. Li, “Synthesis and characterization of bismuth titanate by an aqueous sol-gel method”, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 [5] 1382-1385 (2007).
- ¹¹⁹ Y. L. Du, G. Chen and M. S. Zhang, “Temperature dependent Raman scattering in polycrystalline Bi₄Ti₃O₁₂ thin films”, *Solid State Com.*, 131, 313-317 (2004).
- ¹²⁰ Z. Lazarevic, B. Stojanovic, M. Romcevic, M. Mitric, C. Javalekic and A. Romcevic, “Spectroscopy study of Bi₄Ti₃O₁₂ obtained from mechanically activated Bi₂O₃-TiO₂ mixtures”, *J. Alloys and Comp.* 453, 499-502 (2008).
- ¹²¹ S. Kojima and S. Shimada, “Soft mode spectroscopy of bismuth titanate single crystals”, *Physica B* 219 & 220, 617-619 (1996).
- ¹²² C. Y. Yau, R. Palan, K. Tran and R. C. Buchanan, “Raman study of Bi site-occupancy effect on orientation and polarization in Bi₄Ti₃O₁₂ thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, 85 [20] 4714-4716 (2004).
- ¹²³ C. Y. Yau, R. Palan, K. Tran and R. C. Buchanan, “Mechanism of polarization enhancement in La-doped Bi₄Ti₃O₁₂ films”, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 032907 (2005).
- ¹²⁴ Y. L. Du, M. S. Zhang, Q. Chen and Z. Yin, “Investigation of size-driven phase transition in bismuth titanate nanocrystals by Raman Spectroscopy”, *Appl. Phys. A*, 76, 1099-1103 (2003).
- ¹²⁵ W. L. Liu, H. R. Xia, H. Han and X. Q. Wang, “Synthesis and structure of bismuth titanate nanopowders prepared by metalorganic decomposition method”, *J. Mat. Sci.*, 40, 1827-1829 (2005).

- ¹²⁶ Q. Tang, Y. Kan, Y. Li, G. Zhang and P. Wang, “Effect of vanadium doping on fabrication and property of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics”, *Scripta Materialia*, 54, 2075-2080 (2006).
- ¹²⁷ S. R. Das, P. S. Dobal, B. Sundarakannan, R. R. Das and R. S. Katiyar, “Micro-Raman study of Zr-substituted $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics”, *J. of Raman Spect.* 38, 1077-1081 (2007).
- ¹²⁸ Y. L. Du, G. Chen and M. S. Zhang, “Grain size in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanocrystals investigated by raman spectroscopy”, *Solid State Communications* 132, 175-179 (2004).
- ¹²⁹ M. Villegas, A.C. Caballero, C. Moure , P. Durán and J.F. Fernández, “Factors Affecting the Electrical Conductivity of Donor-Doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Piezoelectric Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [9] 2411-2416 (1999).
- ¹³⁰ L. B. Kong, J. Ma, W. Zhu and O. K. Tan, “Preparation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics via a high energy ball milling process”, *Mat. Letters* 51, 1008-114 (2001).
- ¹³¹ Q. Y. Tang, Y. G. Li, M. Kan, G. J. Zhang and P. L. Wang, “Preparation of vanadium doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Powder by Co-precipitation and dielectric property of sintered ceramics” *J. Inorg. Mat.* 22 [4] 595-598 (2007).
- ¹³² H. Irie, M. Miyayama and T. Kudo, “Domain Motion in Bismuth-Layer-Structured Ferroelectrics by Applying Electric Fields”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, 5958-5963 (1999).
- ¹³³ H. Shulman, D. Damjanovic and N. Setter, “Niobium doping and dielectric anomalies in bismuth titanate”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 528 (2000).
- ¹³⁴ S. K. Kim, M. Miyayama and H. Yanagida. “Electrical anisotropy and a plausible explanation for dielectric anomaly of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single cristal”. *Mater. Res. Bull.*, 31 [1], 121-131 (1996).
- ¹³⁵ G. A. Samara, “The effects of hydrostatic pressure on ferroelectric properties”, *J. Phys. Soc. Japan*, 28, 399-403 (1970).
- ¹³⁶ R. Garcia and J. A. Gonzalo, “Uniaxial stress effects in ferroelectric transitions”, *Ferroelectrics*, 35, 203-206 (1981).
- ¹³⁷ A. Seal, S. Das, R. Mazumder and A. Sen, “Low-frequency dispersion in low-temperature fast-fired PZT”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 7560-7564 (2007).
- ¹³⁸ R. C. Buchanan, “Ceramic Materials for Electronics”, Ed. Marcel Dekker (1986).

- ¹³⁹ Z. S. Macedo, C. R. Ferrari and A. C. Hernandez, "Impedance spectroscopy of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramic produced by self-propagating high-temperature synthesis technique", *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, 2567-2574 (2004).
- ¹⁴⁰ J. R. Macdonald and W. B. Johnson, "Impedance Spectroscopy", John Wiley & Sons, N. Y. 1987
- ¹⁴¹ A. Huanosta, O. Alvarez-Fregoso and E. Amano, "AC impedance analysis on crystalline layered and polycrystalline bismuth titanate", *J. Appl. Phys.* 69 [1] 404-408 (1991).
- ¹⁴² J. Irvine, D. C. Sinclair and A. R. West, "Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy", *Adv. Mater.* 2 [3] 132-138 (1990).
- ¹⁴³ A.R. West, D. C. Sinclair and N. Hirose, "Characterization of Electrical materials, especially ferroelectrics, by impedance spectroscopy", *J. Elect.* 1 [1] 65-71 (1997).
- ¹⁴⁴ F. D. Morrison, D. C. Sinclair y A. R. West, "Characterization of lanthanum-doped barium titanate ceramics using impedance spectroscopy", *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [3] 531-538 (2001).
- ¹⁴⁵ F. D. Morrison, D. C. Sinclair y A. R. West, "An Alternative Explanation for the origin of the resistivity anomaly in La-Doped BaTiO_3 ", *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [2] 474-476 (2001).
- ¹⁴⁶ M. Takahashi, Y. Noguchi and M. Miyayama, "Electrical conduction mechanism in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystal", *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, 7053-7056 (2002).
- ¹⁴⁷ A. Moure and L. Pardo, "Ferroelectricity in Aurivillius-Type Structure Ceramics with $n=2$ and $(\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9)_{0.35}(\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9)_{0.65}$ Composition", *J. Electroceram.* 15, 243-250 (2005).
- ¹⁴⁸ I. Yi and M. Miyayama, "Electrical Properties of layer-structured $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ Single Crystals", *J. Ceram. Soc. Jap.*, 106, 296-300 (1998).
- ¹⁴⁹ L.G. Van Uitert and L. Egerton, "Bismuth Titanate a Ferroelectric", *J. Appl. Phys.*, 32, 959 (1961).
- ¹⁵⁰ Q. Tan and D. Viehland, "Influence of Thermal and Electrical Histories on Domain Structure and Polarization Switching in Potassium-Modified Lead Zirconate Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [2] 328-336 (1998).
- ¹⁵¹ S. E. Cummins and L. E. Cross, "Electrical and optical properties of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystals", *J. Appl. Phys.*, 39 [5] 2268-2274 (1968).

- ¹⁵² J. E. García, A. Rodríguez, R. Pérez y A. Albareda, “Conmutación ferroeléctrica y fatiga en cerámicas basadas en $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ”, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V., 47 [3] 123-128 (2008).
- ¹⁵³ M. H. Lente and A. Eiras, “Interrelationship between self-heating and ferroelectric properties in PZT ceramics Turing polarization reorientation”, *J. Phys.: Condens. Matt.*, 12, 5939-5950 (2000).
- ¹⁵⁴ Y. Noguchi, I. Miwa, Y. Gushima and M. Miyayama, “Defect control for large remanent polarization in bismuth titanate ferroelectrics –doping effect of higher valent cations–”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, 1259-1262 (2000).
- ¹⁵⁵ D. Damjanovic and M. Demartin, “The Rayleigh law in piezoelectric ceramics”, *J. Phys.* 29, 2057-2060 (1996).
- ¹⁵⁶ H. Takeda, R. Aoyagi, M. Matsushita and T. Shiosaki, “Crystal structure and electromechanical coupling properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ dense ceramics”, *Appl. Phys. A*. [76] 295-297 (2003).
- ¹⁵⁷ M. A. de la Rubia López, Tesis Doctoral: “Estudio de materiales en el sistema $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ y su aplicación a la obtención de varistores en forma de lámina gruesa”, Departamento de Química Inorgánica, UAM, 2006
- ¹⁵⁸ W. K. Chia, Y. C. Chen, C. F. Yang and W. C. Tzou, “Improved characteristics of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on ITO glass by using excess Bi_2O_3 -added $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramic as source target”, *J. Phys. And Chem. of Sol.* 69, 465-469 (2008).
- ¹⁵⁹ T. Zaremba, “Investigation of synthesis and microstructure of bismuth titanates with TiO_2 rich compositions”, *J. Ther. Anal. and Cal.*, 93, [3] 829-832 (2008).
- ¹⁶⁰ Y. Masuda, H. Masumoto, A. Baba, T. Goto and T. Iría, “Crystal Growth, Dielectric and Polarization reversal Properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystal”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, part 1, 31 [9B] 3108-3112 (1992).
- ¹⁶¹ T. Futakuchi, T. Kakuda, Y. Sakai, T. Iijima and M. Adachi, “Preparation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ based thick films by screen printing”, *Key Eng. Mat.*, 350, 115-118 (2007).
- ¹⁶² Y. Wu, D. Zhang, J. Yu and Y. Wang, “Microstructure and electrical properties of Bi_2O_3 excess $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric ceramics”, *Mat. Chem. and Phys.*, 113, 422-427 (2009).
- ¹⁶³ T. Kojima, I. Yoshida, N. Uekava and K. Kakegawa, “Effect of treatment conditions and titanium source on the hydrothermal synthesis of bismuth titanate particles”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29, 431-437 (2009).

- ¹⁶⁴ Ficha Patrón JCPDS número 32-0118
- ¹⁶⁵ S. W. Wang, H. Wang, X. Wu, S. Shang, M. Wang, Z. Li and W. Lu, “Rapid thermal processing of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films grown by chemical solution decomposition”, *J. Crys. Growth* 224, 323-326 (2001).
- ¹⁶⁶ T. Jardiel, A. C. Caballero and M. Villegas, “Electrical properties in WO_3 doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ materials”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 4115-4119 (2007).
- ¹⁶⁷ L. Zhang, S. Zhao, H. Yu, L. Zheng, G. Li and Q. Yin, “Effects of donor doping on microstructure and electrical properties of bismuth layer-structured $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics”, *Key Eng. Mat.*, 280-283, 259-262 (2005).
- ¹⁶⁸ L. Zhang, R. Chu, S. Zhao, G. Li and Q. Yin, “Microstructure and electrical properties of niobium doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ layer-structured piezoelectrics ceramics”, *Mat. Sci. and Eng. B*, 116, 99-103 (2005).
- ¹⁶⁹ T. Takenaka and K. Sakata, “Electrical properties of grain-oriented ferroelectric ceramics in some lanthanum modified layer-structure”, *Ferroelectrics*, 38, 769-772 (1981).
- ¹⁷⁰ Y. Kan, X. Jin, G. Zhang, P. Wang, Y. Cheng and D. Yan, “Lanthanum modified bismuth titanate prepared by a hydrolysis method”, *J. Mater. Chem.*, 1, 3566-3570 (2004).
- ¹⁷¹ X. Gao, Z. Zhou, J. Xue and J. Wang, “Effects of excess Bi_2O_3 on the ferroelectric behavior of Nd-Doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin Films”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [4] 1037-1040 (2005).
- ¹⁷² M. Soga, Y. Noguchi and M. Miyayama, “Domain structure and polarization properties of lanthanum-substituted bismuth titanate single crystals”, *Appl. Phys. Lett.*, 8 [1] 100-102 (2004).
- ¹⁷³ M. Iwata, T. Morishita, R. Aoyagi, M. Maeda, I. Suzuki and Y. Ishibashi, “In situ observation of polarization reversal of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ with 90° domain walls”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46 [6A] 3485-3490.

Anexo

ANEXO

La síntesis por reacción en estado sólido del compuesto de silenita, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ se realizó calcinando a 600°C la mezcla convencional de los óxidos de Bi_2O_3 y TiO_2 con la estequiometría correspondiente. La curva distribución de tamaños de partículas del polvo de síntesis molido es de tipo bimodal, presentando una mayor proporción de partículas con tamaños comprendidos entre 0.6 y $4.9\ \mu\text{m}$ y una menor proporción de partículas con tamaños $< 0.6\ \mu\text{m}$ y su tamaño promedio es de $1.14\ \mu\text{m}$, **figura A.1**.

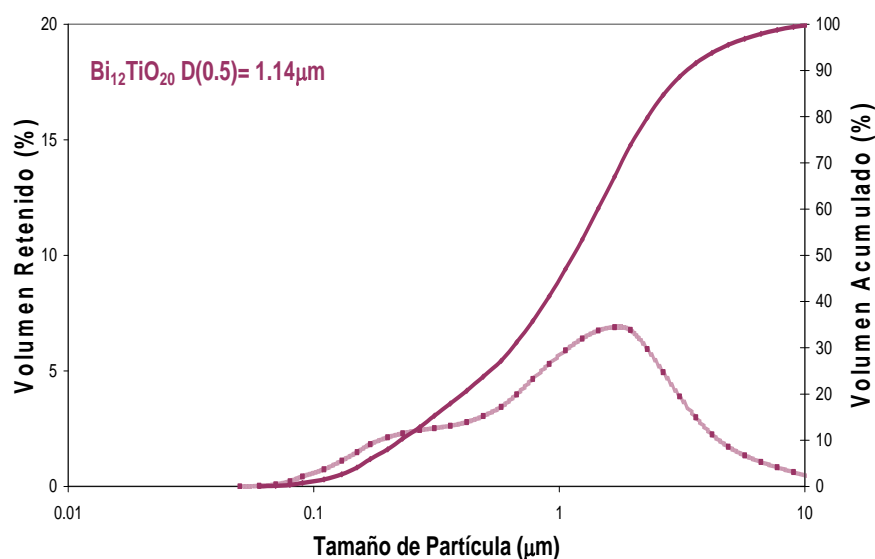


Figura A. 1. Distribución de tamaño de partícula de la silenita.

El comportamiento térmico de la silenita mediante ATD-TG, **figura A.2**, presenta la formación de picos exotérmicos a $T < 500^\circ\text{C}$ resultado de la eliminación del dispersante ocasionando un 1% en pérdida de peso. A la temperatura de 867°C se forma un pico endotérmico que indica la fusión de la fase silenita. Los polvos de síntesis se prensaron a $200\ \text{MPa}$ y se sinterizaron a 800°C durante 2h obteniendo pastillas con densidad de $8.0\ \text{gr/cm}^3$. El patrón de difracción de Rx y las micrografías presentan la formación del compuesto de silenita como del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, **figura A.3-A.4**. Las micrografías evidencia la presencia de granos grandes, que sinterizan por estado sólido y corresponden a la silenita y placas de menor tamaño alrededor de los granos grandes, estas placas se pueden asociar a BIT.

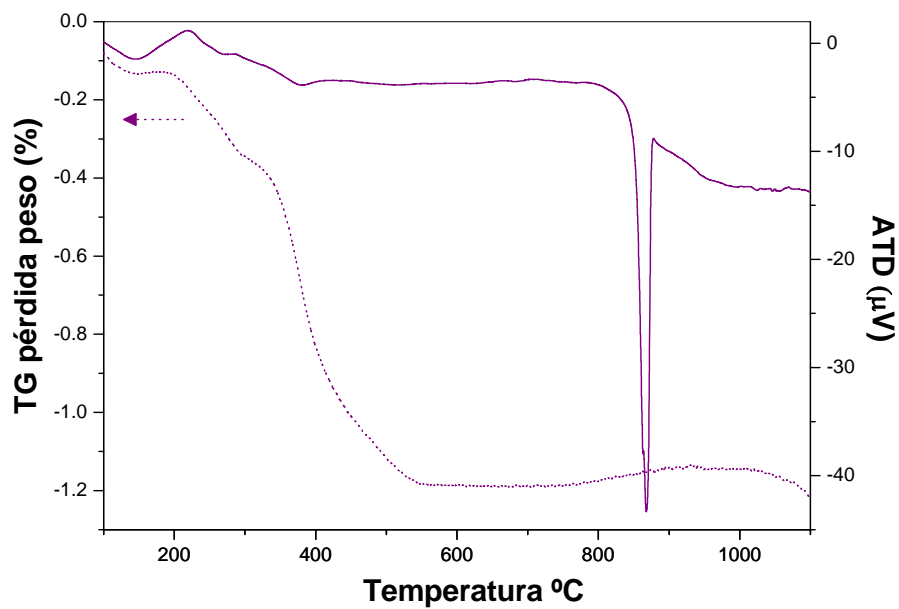


Figura A. 2. ATD-TG del compuesto de silenita.

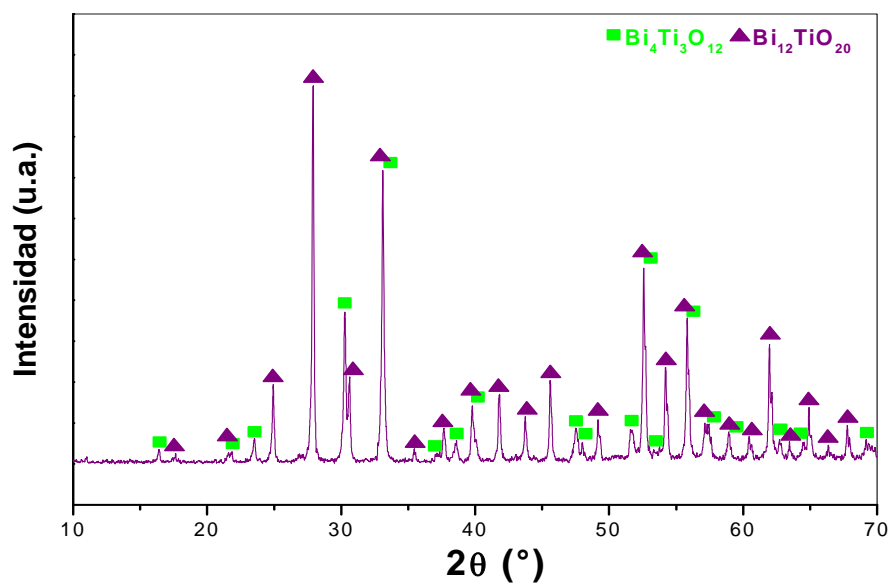


Figura A. 3. DRX del compuesto de silenita.

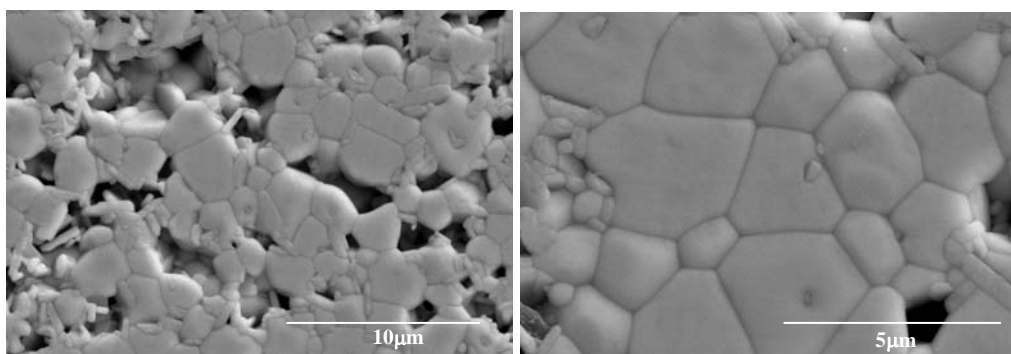


Figura A. 4. Micrografías MEB del compuesto de silenita.

La constante dieléctrica a temperatura ambiente se determinó en discos de 5 cm de diámetro con espesor de 0.5 mm obteniendo un valor de la constante dieléctrica de ~ 50 a 1 MHz, **figura A.5**. Los arcos de impedancia de la silenita muestran la presencia de una única región electroactiva en este rango con un valor de resistencia de 1.2×10^5 ohms **figura A.6**.

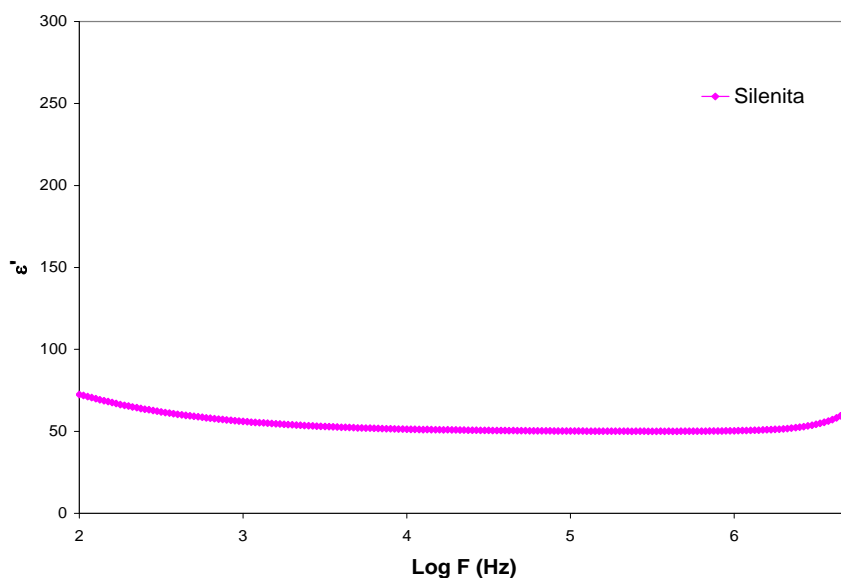


Figura A. 5. Valor de la constante dieléctrica en función de la frecuencia a temperatura ambiente.

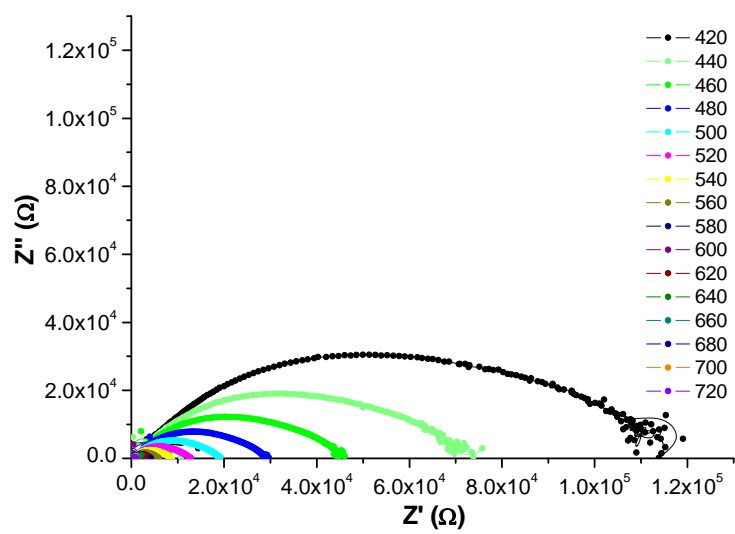


Figura A. 6. Arcos de impedancia del compuesto de silenita

